

Beatriz dos Santos Brandão

Licenciada em Conservação e Restauro



Nano e Micro Celulose como material de Consolidação e Reforço de Papel

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em
Conservação e Restauro, especialização em Documentos Gráficos

Orientador: Professora Doutora Maria da Conceição Casanova
Professora da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa

Coorientador: Professora Doutora Maria Helena Godinho
Professora da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Inês Alexandra Ramalho Coutinho
Professora auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade NOVA de Lisboa

Arguente: Doutora Sílvia Oliveira Sequeira
Investigadora na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade NOVA de Lisboa

Vogal: Professora Doutora Maria da Conceição Casanova
Professora da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro, 2020

Nano e Micro Celulose como material de Consolidação e Reforço de Papel

Copyright © 2020 Beatriz dos Santos Brandão, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Deixo o meu sincero agradecimento a todos os que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste projeto.

À minha orientadora, Doutora Conceição Casanova, por todo o apoio e orientação proporcionado, não só durante a realização deste trabalho, como também ao longo de todo o meu percurso académico. Agradeço todos os conselhos e confiança que depositou em mim para desenvolver este tema, que se veio a demonstrar muito desafiador e simultaneamente muito enriquecedor.

À minha coorientadora, Doutora Maria Helena Godinho, por me introduzir a este novo mundo da nanocelulose, demonstrando-se sempre disponível a ajudar-me em temas que me eram menos familiares.

À Doutora Rafaela Rosa, por todo o suporte laboratorial. À Doutora Isabel Pombo, por toda a ajuda com a microscopia ótica (MO); à Doutora Joana Lia, por todo o apoio na realização das análises de FTIR-ATR e relevantes conselhos; à Doutora Victoria Berdasco e Doutor Luís Alves, agradeço todo o apoio na realização das análises de μ -PIXE e na ajuda no tratamento dos respetivos resultados, assim como também à Doutora Inês Coutinho, pela sua disponibilidade no esclarecimento de dúvidas. Ao Doutor Carlos Chastre pela realização dos testes de envelhecimento. E por fim, ao Doutor João Canejo, um especial agradecimento, não só por me ter ajudado na realização dos ensaios mecânicos, como também por se demonstrar, de uma forma tão positiva, sempre disponível a esclarecer as minhas dúvidas.

Às minhas amigas de sempre Alice, Catarina, Madalena, Margarida por toda a amizade, e à Vera pela paciência e conversas longas sobre tudo e mais alguma coisa. Obrigada por nos mantermos unidas até ao último ano desta fase das nossas vidas e que venham muitos mais.

Por fim, gostaria de agradecer a toda a minha família pelo apoio durante esta etapa, em especial, às principais pessoas da minha vida, os meus pais, pelo carinho, atenção e por, ao longo de toda a minha vida, acreditarem sempre em mim.

O meu muito obrigada a todos!

Resumo

O património documental é alvo de diversos fenómenos de degradação. Objetivando a sua salvaguarda e conservação, têm-se desenvolvido e aprimorado diferentes métodos, que permitem a sua consolidação e reforço. Na última década, um material antigo, mas que tem vindo a ser revisitado para esta finalidade, devido às suas propriedades à nano escala, é a nanocelulose (NC). Algumas das propriedades da NC, tais como, a biocompatibilidade, os benefícios a nível ecológico, a elevada resistência e a transparência material, têm vindo cada vez mais a suscitar forte interesse no seio da comunidade científica.

Tendo por base este enquadramento, a presente dissertação, pretende avaliar os prós e contras da utilização da NC, no contexto da conservação e restauro de papel, analisando para efeito as suas principais propriedades e potencial aplicabilidade. Para tal, foram estudados dois tipos de NC, sendo eles, a Nano Celulose Cristalina (NCC) e a Celulose Microfibrilada (CMF).

As NCCs e CMFs, foram dispersas em água e realizadas suspensões com diversas composições, que incluíram também a adição de um derivado da celulose - Carboximetilcelulose (CMC), e posteriormente, por evaporação do solvente, foram obtidos filmes sólidos. A adição da CMC, além de atribuir um “caráter adesivo” aos filmes, foi efetuada com o propósito de controlar as propriedades óticas e mecânicas dos filmes sólidos obtidos inicialmente a partir da NCC. Com o objetivo de comparar as propriedades dos filmes preparados a partir das NC e CMC, foi igualmente testado o papel japonês (PJ). A escolha do PJ recaiu exclusivamente no facto de este ser o material tradicionalmente utilizado na consolidação e reforço de papel.

A fim de identificar as principais vantagens e desvantagens da aplicação da NC em papel, foi utilizada a seguinte metodologia: criação das amostras e a sua caracterização físico-química que se traduziu na observação das propriedades visuais das mesmas; realização de análises de colorimetria, de espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), na emissão de raio-x induzido por partículas (μ -PIXE), e na execução de testes de tração uniaxial. De referir que a maioria das análises foi feita antes e após envelhecimento controlado das amostras.

Os resultados indicam que a NCC, quando comparada com a CMF, é um material que possui mais limitações de aplicação ao nível das propriedades óticas e mecânicas. No entanto, após envelhecimento, a CMF inicial apresenta igualmente alterações nas suas propriedades óticas. Deste modo, foi ainda posteriormente utilizada uma outra CMF, produzida maioritariamente por processos mecânicos, a qual permitiu produzir filmes sólidos mais promissores, não só a nível das propriedades óticas (cor e transparência) como também resistência mecânica (módulo de Young e resistência à fratura).

Palavras-chave: Celulose, Nanocelulose; Papel; Consolidação; Reforço;

Abstract

Documentary heritage can be subjected to several degradation phenomena. To preserve the documentary heritage, different methods have been developed and improved, focusing on its consolidation and reinforcement. In the last decade, an old material, that has been revisited for this purpose due to its nanoscale properties, is nanocellulose (NC). Some of the properties of NC, such as biocompatibility, ecological advantages, high resistance, and material transparency, have been generating strong interest in the scientific community.

Based on this framework, this dissertation aims to evaluate the pros and cons of using NC in the context of conservation and restoration of paper, thus studying its main properties and potential applicability. To this end, two types of NC were studied, namely, Nano Crystalline Cellulose (NCC) and Microfibrillated Cellulose (CMF).

The NCCs and CMFs were dispersed in water with different compositions, which also included the addition of a cellulose derivative - Carboxymethylcellulose (CMC), and later, solid films were obtained by solvent evaporation. The purpose of adding CMC, besides the benefit of providing an “adhesive function” to the films, was to control the optical and mechanical properties of the solid films obtained initially from the NCC. To compare the properties of films prepared from NC and CMC, Japanese paper (JP) was also tested. The choice of this material was exclusively based on the fact that it is traditionally used in the consolidation and reinforcement of paper.

In order to identify the main advantages and disadvantages of applying the NC on paper, the following methodology was used: preparation of the samples and their physical-chemical characterization, which was translated into the observation of their visual properties; with colourimetry analysis, infrared spectroscopy (FTIR-ATR), the emission of x-rays induced by particles (μ -PIXE), and the execution of uniaxial traction tests. It should be noted that most analyses were performed before and after controlled ageing of the samples.

The results indicate that NCC, when compared to CMF, is a material that has more limitations in terms of optical and mechanical properties. However, after ageing, the available CMF used also demonstrates changes in its optical properties. Consequently, a new CMF was used, produced mainly by mechanical processes, allowing the production of more promising solid films, not only in terms of optical properties (colour and transparency) but also mechanical resistance (Young's modulus and fracture resistance).

Keywords: Cellulose, Nanocelulose; Paper; Consolidation; Strengthening

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	3
2. Revisão da Literatura.....	4
2.1. Tratamentos tradicionais para a conservação de papel.....	4
2.1.1. <i>Noções base</i>	4
2.1.2. <i>Materiais de consolidação: Papel japonês</i>	6
2.1.3. <i>Éteres de celulose</i>	6
2.2. Nanocelulose na conservação de documentos gráficos	8
2.2.1. <i>Nanocelulose – Descrição geral</i>	8
2.2.2. <i>Nanocelulose na Conservação de Papel</i>	12
3. Materiais e Métodos	15
3.1. Seleção das amostras	15
3.2. Materiais	16
3.2.1. <i>Celulose Microfibrilada (CMF)</i>	16
3.2.2. <i>Nanocelulose Cristalina (NCC)</i>	16
3.2.3. <i>Seleção do adesivo</i>	17
3.2.4. <i>Papel Japonês (PJ)</i>	17
3.2.5. <i>Suportes de papel</i>	18
3.2.6. <i>Suspensões e filmes</i>	18
3.3. Métodos.....	20
3.3.1. <i>Microscopia Ótica (MO)</i>	20
3.3.2. <i>Testes de Envelhecimento</i>	20
3.3.3. <i>Colorimetria</i>	21
3.3.4. <i>Medição Espessura</i>	21
3.3.5. <i>Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância total atenuada (FTIR-ATR)</i>	21
3.3.6. <i>Emissão de raio-X induzido por partículas (μ-PIXE)</i>	22
3.3.7. <i>Ensaio de Tração Uniaxial</i>	22
4. Resultados e Discussão	24
4.1. Caracterização Preliminar	24
4.2. Colorimetria	27
4.3. Espessura.....	29
4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	31

4.4.1.	<i>NCC e CMF</i>	31
4.4.2.	<i>Filmes de CMC e NC</i>	32
4.5.	Emissão de Raios-X induzido por partículas (μ -PIXE)	33
4.6.	Ensaio mecânico de tração uniaxial	36
5.	Conclusões principais e nova metodologia potencial	39
5.1.	Considerações finais.....	39
5.2.	Nova metodologia potencial.....	40
6.	Perspetivas para desenvolvimentos futuros	42
7.	Referências	43
Anexos		48
	Anexo I – Técnicas e materiais de consolidação/reforço tradicionalmente aplicadas para a conservação e restauro de papel.	48
	Anexo II – <i>Design</i> experimental: Amostras	51
	Anexo III - Caracterização material	53
	Anexo IV - Caracterização dos papéis de suporte (A e W)	55
	Anexo V – Preparação e aplicação das suspensões e filmes	60
	Anexo VI – Zonas de análise dos suportes com as suspensões e filmes	63
	Anexo VII – Colorimetria	64
	Anexo VIII - Espessura	65
	Anexo IX – FTIR-ATR	66
	Anexo X – μ -PIXE: Elementos detetados	69
	Anexo XI – Ensaio mecânico: Resultados complementares	71
	Anexo XII – Metodologia de preparação da CMF Celova®	74

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura molecular da unidade de celulose; ligação glicosídica β 1-4 (adaptado de [4]).....	1
Figura 2 - Documento com um elevado estado de degradação, apresentando perda de informação e de partes integrais do documento – AHU Livros da Fazenda, século XVI-XVII.	4
Figura 3 – Preenchimento de lacuna presente na zona superior central de um documento do séc. XX com PJ já recortado com as dimensões e forma semelhante à área em falta. O PJ adere através da aplicação de um adesivo nas suas margens – Aulas de Conservação e Restauro de Doc. Gráficos 2018.	6
Figura 4 - Estrutura esquemática da celulose (baseado em [9]).	8
Figura 5 – Mecanismo de hidrólise ácida da celulose com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este consiste na remoção das zonas amorfas presentes deixando as zonas cristalinas “decoradas” com substituintes sulfato (SO_4^{2-}) (Beatriz Brandão, baseado em [38]).	10
Figura 6 – Número de artigos encontrados que foram publicados e abordam o estudo de nanocelulose para a conservação de papel.	12
Figura 7 - Fragmento do filme de NCC (1% p/p) onde se pode observar as iridescências. ...	15
Figura 8 – Esquema relativo ao tipo de amostras (25) utilizado para a realização dos estudos e análises experimentais obtidos a partir das suspensões preparadas descritas no Anexo VI. ...	16
Figura 9 – Foto papel japonês Kizukishi utilizado	17
Figura 10 – Bifólio pertencente ao livro “Breve missal romano dos Domingos e Festas” (1932).	18
Figura 11 – Esquema relativo às suspensões preparadas e respetivos filmes obtidos por evaporação do solvente.	19
Figura 12 - Amostras acondicionadas na câmara de envelhecimento, suspensas por um fio de linho. De forma a não se colarem durante o teste, as amostras encontram-se separadas por um nó entre elas.	20
Figura 13 - Realização das análises de colorimetria utilizando uma máscara de <i>Melinex</i> ® ...	21
Figura 14 – Filmes obtidos a partir das suspensões (S1 a S4) e PJ: Filmes F1 (CMC); F2 (CMC e NCC); F3 (CMC e CMF); F4 (CMC, NCC e CMF); F5 (PJ). Todos os filmes foram obtidos diretamente do molde com dimensões de 28 mm x 28 mm.	24
Figura 15 - Filmes de CMC e NC aplicados sobre o papel do séc. XX após secagem antes de envelhecimento.	25
Figura 16 - Papel japonês aplicado numa extremidade da amostra de papel do séc. XX.....	25
Figura 17 – (A) Filme de NCC a 1% (p/p) aplicado sobre papel do séc. XX após secagem, apresentando as iridescências causadas pelo fenómeno de auto-organização da estrutura, (B) e (C) Filme 2 após secagem sobre papel de filtro Whatman® e papel do séc. XX respetivamente.	25
Figura 18 – Espetros de FTIR-ATR de um filme sólido com apenas NCC (vermelho) e um filme com apenas CMF (cinzento) antes e depois (preto) de envelhecimento acelerado Não foi possível realizar teste de envelhecimento ao filme de NCC, devido a este ser muito quebradiço e não permitir a sua colocação na câmara (Figura7).	31
Figura 19 - Espetros de FTIR-ATR normalizados das amostras de filmes de CMC (F1) e de CMC juntamente com nano e micro celulose (F2, F3, F4) antes e depois de envelhecimento.	32
Figura 20 - Mapas de distribuição elementar do enxofre (S) dos filmes individuais incluindo o PJ (F5) antes e depois de envelhecimento.	35

Figura 21 - Mapas de distribuição elementar dos elementos cálcio (Ca) e cloro (Cl) para as amostras F3 (CMF) e F5 (PJ).....	35
Figura 22 - Gráfico representativo Tensão-Deformação das amostras em estudo, identificando os principais parâmetros analisados: tensão de rutura, deformação até rutura e módulo de Young (E).....	36
Figura 23 – Gráficos representativos dos parâmetros dos filmes individuais F1 a F5 (não aplicados sobre suporte de papel) antes e depois de envelhecimento: (a) tensão de rutura (MPa), (b) Deformação até à rutura (%), (c) Módulo de Young – E (MPa).	37
Figura 24 - Gráficos representativos dos parâmetros do papel de filtro Whatman® sem reforço (W0) e reforçado com as suspensões de CMC e NC (WS1 a WS4) antes e depois de envelhecimento: (a) tensão de rutura (MPa), (b) Deformação até à rutura (%), (c) Módulo de Young – E (MPa). Fotografia no canto superior esquerdo representa a amostra do suporte de papel de filtro Whatman®	38
Figura 25 – Amostras de filmes, antes e depois de envelhecimento, preparados a partir das suspensões S5 e S6 com CMF Celova® (Anexo XII) juntamente com um filme de CMF (polpa de eucalipto) previamente utilizada no desenvolvimento do trabalho.....	41

Anexos

Figura I. 1 – Restauro manual com polpa de papel no livro “Consagração da Basílica do Real Convento de Mafra” realizado numa pequena lacuna na década de 1980 [72].	48
Figura III.1 – Imagem de MO das fibras da suspensão com CMF (S3): polarizadores cruzados	53
Figura III.2 - Imagem de MO de um filme de CMF isolada: polarizadores cruzados	53
Figura III.3 - Imagens de MO das amostras de filmes (F1-F5) antes de envelhecimento: (1)(2)(3)(5)(7) polarizadores paralelos dos filmes F1 a F5 respetivamente; (4)(5)(8) polarizadores cruzados dos filmes F3 a F5 respetivamente.....	54
Figura IV. 1 - Imagens de fibras do papel do século XX obtida por MO, modo de transmissão (a) polarizadores paralelos (ampliação 100x); (b) polarizadores paralelos (ampliação 200x)	55
Figura IV. 2 - Imagens de fibras do papel de filtro Whatman® obtida por MO, modo de transmissão (a) polarizadores paralelos (ampliação 200x); (b) polarizadores cruzados (ampliação 200x).	55
Figura IV. 3 - Espectros de IV do papel do século XX antes e depois de envelhecimento artificial (normalizados a 1509 cm^{-1}).	57
Figura IV. 4 - Espectros de IV do papel de filtro Whatman® antes e depois de envelhecimento artificial (normalizados a 1509 cm^{-1}).	58
Figura V.1 – Homogeneização da suspensão de NC, (a) com agitador magnético, (b) com Vortex.	60
Figura V. 2 – Materiais utilizados para aplicação das suspensões.	61
Figura V. 3 - Colocação de 3 ml da suspensão S3 no molde de silicone.	61
Figura V. 4 – Filme seco sobre papel do séc. XX.....	62
Figura VI 1 - Zonas onde foram aplicadas as suspensões e filmes, assim como também onde foram realizadas as análises antes e depois de envelhecimento. O mesmo processo repetiu-se para o papel de filtro Whatman®	63

Figura VIII. 1 -Micrômetro eletrônico digital (25mm, resolução 0,001mm)	65
Figura IX. 1 – Espetros de IV do suporte de papel do séc. XX (A) reforçado com as suspensões (S1a S4), antes e depois de envelhecimento.	66
Figura X 1 – Espetros de μ -PIXE dos filmes isolados (F1 a F4)	70
Figura XI 1 - Gráficos de Tensão-Deformação dos filmes individuais F1 a F5 que foram sujeitas a ensaios mecânicos.	72
Figura XI 2 - (a) Gráficos de Tensão-Deformação das amostras W0 a WS4 que foram sujeitas a ensaios mecânicos; (b) Gráficos de Tensão-Deformação das amostras A0 a AS4 que foram sujeitas a ensaios mecânicos. Ambas as imagens no canto superior esquerdo representam os papéis de suporte utilizados.	72
Figura XI 3 – Quadrado de papel do séc. XX que foi colocado em água. Observa-se um ligeiro aumento nos dos lados que tinha inicialmente 5mm exatos.	73
Figura XII 1 - (a) Aplicação das suspensões (S5) no papel de filtro branco, utilizando um pincel plano e sempre com movimentos contínuos na mesma direção; (b) Papel de filtro reforçado com S5 antes de secagem.	75

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais propriedades dos diversos tipos de nanocelulose segundo a literatura consultada.	11
Tabela 2 - Análises preliminares da aparência visual a olho nu das suspensões (S) antes de envelhecimento.	26
Tabela 3 - Análises preliminares da aparência visual a olho nu dos filmes (F) antes de envelhecimento.	26
Tabela 4 - Dados de colorimetria segundo o sistema CIE L*a*b* (média ± desvio padrão), das amostras de papel reforçado com as respectivas suspensões, antes e após envelhecimento.	27
Tabela 5 - Variação de cor (ΔE) após envelhecimento das amostras de papel reforçadas com as suspensões	28
Tabela 6 - Variação de cor (ΔE) após envelhecimento das amostras de papel de filtro reforçado com os filmes	28
Tabela 7 - Médias das medições de espessura (média ± desvio padrão) dos filmes individuais (F1 a F5) e variação de espessura quando aplicado sobre papel (padrão – A e W).....	30
Tabela 8 - Resultados obtidos por μ -PIXE relativos às concentrações em $\mu\text{g/g}$ e percentagem (%) dos elementos detetados da parte inorgânica, tendo como base os principais elementos característicos de uma matriz celulósica ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Apresentam-se dois filmes com apenas NCC e CMF respetivamente e os filmes F1 a F5 antes e após envelhecimento.....	34

Anexos

Tabela I. 1 – Principais propriedades dos éteres de celulose mais utilizados na área de conservação e restauro de papel.....	50
Tabela II. 1 – Amostras de filmes utilizadas para o design experimental (F1-F4).....	51
Tabela II. 2 - Amostras dos suportes de papel utilizadas para o design experimental: Papel do séc XX (A) reforçado com suspensões (AS1-AS4) e com filmes (AF1-AF5). Papel de filtro Whatman (W) reforçado com suspensões (WS1-WS4) e com filmes (WF1-WF5).....	51
Tabela IV. 1 – Resultados dos testes microquímicos aos suportes de papel.	56
Tabela IV. 2 – Resultados das medições de colorimetria dos suportes de papel.....	56
Tabela IV. 3 – Resultados das medições de pH dos suportes de papel	56
Tabela IV. 4 – Concentração dos elementos detetados, em $\mu\text{g/g}$ e percentagem (%) dos dois papéis de suporte.....	58
Tabela IV. 5 - Sumário da caracterização dos suportes em papel	59
Tabela V. 1 - Filmes obtidos dos moldes (28 mm x 28 mm), a partir das suspensões preparadas (S1-S4) após secagem.	62
Tabela VII.1 – Dados de colorimetria de todas as amostras do <i>design</i> experimental.	64
Tabela VIII. 1 – Medições de espessura dos filmes (F1-F5) e filmes sobre suportes (A e W). Não se apresentam as medições de espessura para as suspensões sobre os suportes uma vez que se observou que as mesmas não variavam.	65
Tabela IX. 1 - Principais bandas de IV características dos compostos em estudo segundo a literatura.	67

Tabela X 1 - Concentração dos elementos detetados, em µg/g e percentagem (%), da NC isolada, filmes F1-F5, e suspensão de NCC (S2) aplicada sobre ambos os suportes de papel (AS2 e WS2) antes e depois de envelhecimento.69

Tabela XI 1 – Resultados dos ensaios de tração uniaxial dos filmes individuais F1 a F5 (não aplicados sobre suporte de papel) antes e depois de envelhecimento.....71

Tabela XI 2 – Resultados obtidos dos testes de tração uniaxial das amostras de suporte em papel reforçadas com as suspensões de CMC e NC. Apresentam-se também os resultados do PJ aplicado sobre os suportes antes e depois de envelhecimento (WF5 e AF5).....71

Tabela XII 1 – Resultados das medições de colorimetria dos novos filmes com CMF Celova® e do filme de PJ.....75

Tabela XII 2 – Medições de espessura dos novos filmes novos filmes com CMF Celova® e do filme de PJ.....76

Tabela XII 3 - Resultados obtidos dos testes de tração uniaxial das amostras de filme Celova® e filme de Celova® com CMC, e papel japonês (PJ)76

Lista de abreviaturas e siglas

v – Distensão
 δ – Deformação
 σ – Tensão
 ε – Extensão/Deformação
 μg – Micrograma
 $\mu\text{-PIXE}$ – Emissão de raio-X induzido por partículas
A – Papel da primeira metade do século XX
 a^* - Eixo verde-vermelho
A/Env. – Antes de envelhecimento
AHU – Arquivo Histórico Ultramarino
ATR – Refletância total atenuada
 b^* - Eixo azul-amarelo
CIE – Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Éclairage)
CMC – Carboximetilcelulose de sódio
CMF – Celulose Microfibrilada
CNF – Celulose Nanofibrilada
E – Módulo de Young
F – Filme
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HPC – Hidroxipropilcelulose
IV – Infravermelho
 L^* - Luminosidade
MC – Metilcelulose
MHEC – Metilhidroxietilcelulose
MO – Microscopia ótica
MPa – MegaPascal
NC – Nano Celulose
NCB – Nano Celulose Bacteriana
NCC – Nano Celulose Cristalina ou Nano Cristais de Celulose
NFCE - Nanofibras de celulose por *eletrospinning*
nm – Nanómetros
PJ – Papel Japonês
S – Suspensão
W – Papel de filtro Whatman®

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Uma parte significativa da nossa herança cultural encontra-se registada em livros, manuscritos, documentos de arquivos, entre outras tipologias. O papel é assim uma parte integrante da preservação do património cultural documental e que deve ser devidamente conservado para o enriquecimento do conhecimento das gerações futuras [1].

Este é um material orgânico que apresenta propriedades diretamente relacionadas com a sua origem de produção. No que respeita à sua composição, esta consiste maioritariamente em elementos lignocelulósicos, como: celulose, hemicelulose¹ e lenhina². A presença dos referidos elementos lignocelulósicos no papel, torna o mesmo um material mais suscetível a processos de degradação associados a estes elementos, como oxidação e quebra de ligações [1,2]. O principal constituinte do papel, a celulose, é um biopolímero natural e um dos materiais mais abundantes na terra, sendo extraído a partir de diversas fontes de origem vegetal como a madeira, cânhamo, algodão, entre outras [3]. É a estrutura da celulose que faz desta um material único, sendo composta fundamentalmente por unidades de β -D-glucopiranoose ligadas entre si por ligações glicosídicas (Figura 1) [3,4]. Cada uma destas unidades contém três grupos hidroxilos (-OH), que criam ligações de hidrogénio entre as diversas cadeias de celulose. São estas ligações intermoleculares, que se desenvolvem entre os grupos hidroxilo e moléculas de oxigénio, que permitem a formação de uma estrutura estável e resistente que constitui as fibrilas de celulose [4,5].

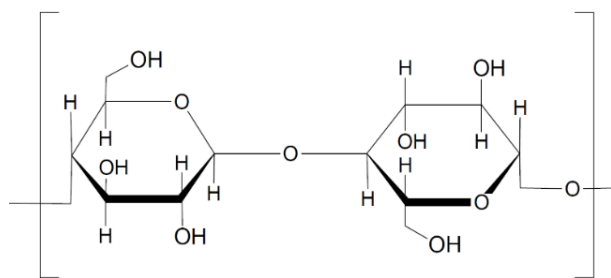


Figura 1 – Estrutura molecular da unidade de celulose; ligação glicosídica β 1-4 (adaptado de [4])

¹ É um heteropolímero que se encontra presente nas estruturas de plantas e aparenta ser mais suscetível à degradação térmica e química do que a celulose. Desempenha um papel importante nas propriedades de polpa e papel [6].

² Encontra-se presente na madeira, sendo um polímero amorfo e insolúvel em água. Pode apresentar-se diretamente ligada à hemicelulose que confere força à estrutura. Quando presente no papel, o mesmo tem tendência a amarelecer, particularmente quando exposto a radiação [2, 7].

Materiais à base de celulose têm sido muito utilizados e desenvolvidos especialmente pela indústria do papel, apresentando benefícios a nível ecológico e de biocompatibilidade [4,8]. Em conservação e restauro de documentos gráficos, para além dos papéis como o papel japonês (PJ) (de produção manual com fibras naturais variadas, eg. *Gampi*, *Kozo* etc.), existem outros materiais derivados da celulose, como a Carboximetilcelulose (CMC) ou Metilcelulose (MC), que têm sido amplamente utilizados como materiais de reforço e consolidação de documentos [1]. No entanto, ao longo dos anos, o desenvolvimento dos produtos celulósicos tradicionais nem sempre responderam aos requisitos da sociedade moderna. Tal como referido por Moon *et al.* (2011), é importante que exista o desenvolvimento de uma próxima geração de produtos à base de celulose, que permita alcançar novas etapas a nível de funcionalidade e durabilidade [5].

Devido ao declínio do fabrico tradicional de papel ao longo dos anos, caminhos inovadores, que incorporam a nanotecnologia, foram desenvolvidos na indústria papelreira e têm vindo a ser otimizados desde os anos 90, com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades mecânicas, físicas e óticas do papel [9]. De acordo com Wegner *et al.* (2010), a introdução das nanotecnologias na indústria é uma área promissora, pouco explorada e que tem a capacidade de transformar, no século XXI, a produção de materiais à base de fontes vegetais. Por exemplo, a nível de processamento da madeira, existe a possibilidade de aperfeiçoar aspetos como a remoção de água e redução do uso de energia na sua secagem [10].

O estudo das nanopartículas de celulose, consiste na manipulação de materiais celulósicos com dimensões nano, que apresentam excelentes propriedades e aplicabilidades promissoras em diversas áreas como: a produção de filmes transparentes, cargas de reforço de polímeros, implantes biomédicos, produtos farmacêuticos, entre outros [5].

As nano celulosas (NC), têm sido recentemente introduzidas no âmbito do património cultural, como um possível material de conservação e restauro na área de documentos gráficos, especificamente, para o reforço e consolidação de papel. A fim de minimizar os efeitos dos processos de deterioração no papel, o foco na NC foi desenvolvido nos últimos anos por diversos autores como Santos *et al.* (2013,2014,2015), Dreyfuss-Deseigne (2017a) e Volkel *et al.* (2017) [11-15]. Este é um material relevante para a área de documentos gráficos, pois apresenta a capacidade de aperfeiçoar as propriedades óticas e mecânicas do papel, possuindo uma baixa toxicidade, é resistente, biodegradável e capaz de se adaptar de forma a solucionar diversos tipos de problemas [9,14,16].

Dado a utilização da NC em património documental ser uma tecnologia relativamente recente, essencialmente desenvolvida na última década, é fundamental avaliar e perceber as principais características deste material.

1.2. Objetivos

A presente dissertação centra-se no estudo das principais propriedades químicas e físicas da NC e visa, essencialmente, colmatar a falta de informação existente relativa à utilização deste material em conservação e restauro de documentos gráficos, em suporte de papel. A mesma incide, com maior rigor, nos potenciais benefícios e limitações da sua aplicação como possível material nesta área. Tendo em consideração a literatura consultada e disponibilidade de obtenção da NC, optou-se por uma abordagem ao estudo de dois tipos de NC: a celulose microfibrilada (CMF) que apresenta resultados promissores a nível de propriedades mecânicas e a nanocelulose cristalina (NCC) que apresenta a possibilidade de ser um material inteiramente transparente. Este tema é aprofundado no Capítulo 3.

Deve ainda referir-se que, atualmente, segundo a literatura consultada, não existem métodos padronizados relativos à produção e preparação de nanocelulose para aplicação em conservação e restauro de documentos gráficos. Assim, considera-se como um dos principais objetivos deste trabalho, o estabelecimento de uma possível metodologia que permita fornecer as bases para a sua possível aplicação em casos práticos, considerando os resultados obtidos e na revisão sistemática da literatura encontrada.

Relativamente à estrutura da dissertação, de forma a alcançar os objetivos previamente descritos, o presente trabalho foi estruturado de acordo com os seguintes capítulos:

- a) **Capítulo 1:** Apresenta um breve enquadramento do tema da dissertação e principais objetivos a alcançar;
- b) **Capítulo 2:** Consiste na revisão da literatura relativa a: (1) contextualização das principais técnicas de tratamento convencionais para a conservação e restauro de documentos gráficos; (2) Mini-Revisão da literatura que aborda a aplicação de NC na conservação de papel, introduzindo primeiramente a NC, os diversos tipos de NC e consequentemente, a sua aplicabilidade na consolidação e reforço de papel;
- c) **Capítulo 3:** Apresenta a seleção dos diferentes tipos de amostras e dos materiais para a criação de um *design* experimental, assim como das técnicas utilizadas no presente estudo;
- d) **Capítulo 4:** Enquadra a avaliação e comparação dos resultados alcançados no que respeita às principais propriedades das amostras com NC;
- e) **Capítulo 5:** Conclusões principais e a possibilidade de desenvolvimento de uma potencial nova metodologia;
- f) **Capítulo 6:** Perspetivas para trabalhos futuros.

2. Revisão da Literatura

2.1. Tratamentos tradicionais para a conservação de papel

2.1.1. Noções base

Uma das principais preocupações dos conservadores de documentos gráficos reside na elevada vulnerabilidade do papel, enquanto suporte de informação a diferentes processos de deterioração que podem resultar na perda de força e resistência do papel e, consequentemente, de informação no documento. O nível de deterioração do papel pode estar diretamente relacionado com fatores internos e externos que afetam a sua estabilidade. Estes estão geralmente associados aos processos de produção, materiais utilizados ou condições ambientais como: a temperatura (T), humidade relativa (HR), níveis de poluição e atividade biológica [1,17].

Os processos de deterioração mais comuns associados ao papel são a hidrólise ácida dos componentes celulósicos e/ou processos de oxidação, promovidos pela presença de oxigénio, luz, temperatura e iões metálicos [7,16,18]. A degradação que resulta destes fenómenos, juntamente com o manuseamento inadequado ou a prática de antigos restauros e formas de conservação impróprias, pode promover o amarelecimento dos documentos e a perda de resistência e, consequentemente a formação de danos mecânicos, como deformações superficiais, vincos, fragilidade geral, rasgos e lacunas (Figura 2) [7].



Figura 2 - Documento com um elevado estado de degradação, apresentando perda de informação e de partes integrais do documento – AHU Livros da Fazenda, século XVI-XVII.

A biorecetividade do papel é outra característica que pode resultar na biodegradação e possíveis danos físicos no documento [19]. Todos estes fatores podem, de alguma forma, culminar em perdas de informações ou, na pior das hipóteses, na perda total do próprio documento.

A necessidade de desenvolvimento de práticas de conservação e restauro de documentos em papel, tem demonstrado ser fundamental na sua preservação para as gerações futuras. Contudo, é preciso ter em consideração que nem todos os tratamentos são adequados. Especialmente para casos que se encontrem em pior estado de conservação e que necessitem de um fortalecimento dos documentos, é preciso garantir que as características originais são alteradas o mínimo possível.

A prática da conservação de documentos, que se tem vindo a desenvolver ao longo dos anos, criou metodologias de tratamento que se podem dividir em diversas etapas. Perante a temática do presente trabalho, incidiu-se especificamente nas etapas de consolidação e no reforço de documentos, onde potencialmente se poderá substituir a aplicação dos materiais tradicionais por NC. Essencialmente, a consolidação e reforço de documentos pode envolver dois tipos de tratamento: (i) restauro local, ou seja, numa área de reduzidas dimensões, fragilizada ou que apresente lacunas; ou (ii) quando necessita de um restauro geral a nível de consolidação total e reforço integral do documento como é o caso apresentado na Figura 2. De referir que, os materiais de restauro tradicionalmente utilizados para a consolidação de danos mecânicos e físicos são diversos, mas o mais frequentemente utilizado é o papel japonês (PJ), sendo este por isso um dos focos do presente trabalho. No Anexo I encontram-se descritos outros métodos e materiais tradicionalmente utilizados no restauro de papel.

2.1.2. Materiais de consolidação: Papel japonês

Como referido, para a consolidação de papel, um dos materiais mais utilizados é o papel japonês (PJ). Este é um material resistente, frequentemente usado não só para consolidação de pequenos rasgos e lacunas (Figura 3), como também para tratamentos gerais como camada de revestimento para o reforço de grandes áreas de documentos fragilizados, podendo também ser utilizado como suporte. O PJ consiste em papéis artesanais de várias gramagens, criados a partir de fibras longas japonesas, sendo os mais comuns o PJ *Kozo*, *Mitumata* e *Gampi*, que são normalmente delineados (com pincel e água) com a forma necessária, rasgados e aplicados juntamente com um consolidante [12,17].

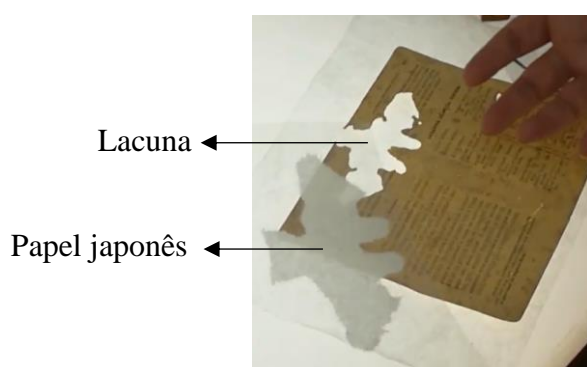


Figura 3 – Preenchimento de lacuna presente na zona superior central de um documento do séc. XX com PJ já recortado com as dimensões e forma semelhante à área em falta. O PJ adere através da aplicação de um adesivo nas suas margens – Aulas de Conservação e Restauro de Doc. Gráficos 2018.

Embora o PJ seja um bom material para este efeito, pode também apresentar algumas limitações. Segundo Gómez *et al.* (2017) o PJ nem sempre é um material adequado, apresentando uma certa opacidade e por vezes uma aparência pouco homogênea. Este é um importante fator a ter em consideração para objetos em papel, em que a leitura poderá ficar obstruída e, cuja vertente estética, desempenhe também um papel relevante. Outro fator que deverá também ser tido em consideração, é a utilização de PJ para casos de reforço total/revestimento de documentos, em que este pode aumentar consideravelmente a espessura [16].

2.1.3. Éteres de celulose

De acordo com Smith *et al.* (1989), o principal objetivo dos adesivos na área de conservação de papel, é reforçar e consolidar documentos que contenham zonas danificadas, fazendo-se aderir, por exemplo, materiais de reforço como o PJ [20].

Relativamente aos adesivos convencionalmente utilizados para a consolidação de papel, estes podem dividir-se principalmente em dois grupos: os éteres de celulose e as colas de amido [21]. O presente trabalho foca-se nos éteres de celulose, sendo estes polímeros semi-sintéticos considerados por alguns autores, como a principal escolha dos conservadores para o restauro de papel [22]. São preferidos em relação a outros polímeros pela sua elevada semelhança química com a celulose, o principal componente do papel [22, 23]. Devido às similaridades indicadas, demonstram serem também materiais higroscópicos, cujas propriedades mecânicas podem variar consoante a HR [24].

Os éteres de celulose mais utilizados por conservadores em papel são: a metilcelulose (MC), carboximetilcelulose (CMC) hidroxipropilcelulose (HPC) e metilhidroxietilcelulose (MHEC) [17, 21, 25]. A MC e CMC são muito semelhantes, ambos são facilmente solúveis em água, sem necessidade de calor, sendo também considerados materiais estáveis e próprios para conservação [26], principalmente a nível de propriedades mecânicas a longo prazo, após exposição a elevadas temperaturas [24, 25, 27, 28]. Podem ser aplicados em pequenas concentrações, como mencionado por Suryawanshi (1996), que discute o facto de serem utilizados para o processo de laminação (Anexo I) em concentrações entre 1-2% [28]. Contudo é necessário ter em consideração que, como outros éteres de celulose, estes têm tendência a amarelecer depois de envelhecimento [29].

No caso da CMC, esta é produzida a partir de uma reação com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido cloroacético ($\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$), e utilizada principalmente como espessante ou modificador de viscosidade, demonstrando boas propriedades de formação de filmes e biocompatibilidade com substâncias solúveis em água [25].

No anexo I encontram-se descritos sumariamente estes dois derivados da celulose, assim como outros possíveis éteres de celulose utilizados para a consolidação de documentos gráficos [2].

2.2. Nanocelulose na conservação de documentos gráficos

2.2.1. Nanocelulose – Descrição geral

As células que constituem a madeira são formadas principalmente por fibras de celulose que, por sua vez, são compostas por macrofibras de celulose, hemicelulose e lenhina. Como apresentado na Figura 4, as referidas macrofibras são ainda subdivididas em microfibrilas, formadas posteriormente por agregados de nanofibrilas (fibrilas elementares) de celulose [5, 30].

Conforme descrito por Siró & Plackett (2010), a palavra ‘microfibrila’ designa estruturas fibrosas de celulose, também conhecidas como celulose microfibrilada (CMF), formadas durante a biossíntese de celulose das plantas. A sua dimensão pode variar de acordo com a sua origem, mas contém aproximadamente 2-10 nm de espessura e vários μm de comprimento [31].

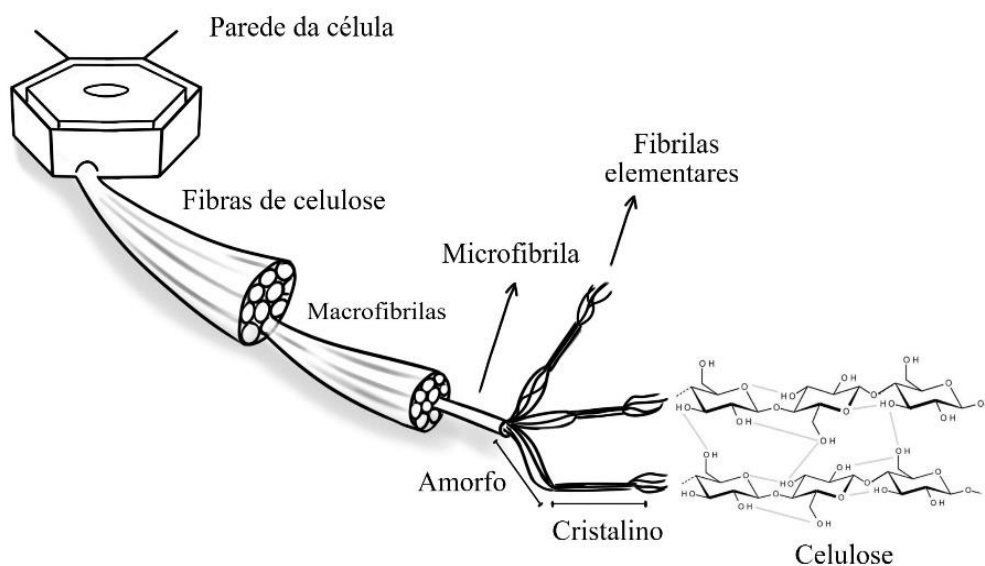


Figura 4 - Estrutura esquemática da celulose (Beatriz Brandão, baseado em [9]).

Nas últimas décadas, as partículas à base de celulose e compósitos de celulose, têm constituído uma fonte de pesquisa, em desenvolvimento. De acordo com Lengowski (2019), a NC pode ser definida como fibras de celulose produzidas a uma escala nano, a partir de diferentes biomateriais (madeira, beterraba sacarina, algodão, linho, cânhamo e outras) e por vários métodos (mecânicos e químicos), permitindo a formação de materiais fortes como também de filmes leves, transparentes e translúcidos [9, 32]. A NC é também um material que, em baixa

concentração, é muito eficiente e possui uma boa capacidade de penetrar o material em que é aplicado [32].

Para diversos autores, como Klemm *et al.* (2011) e Moon *et al.* (2011), a correta nomenclatura para descrever NC é ainda um tema em aberto. Dependendo do método de isolamento e preparação, é possível dizer que existem quatro tipos de NC: Celulose microfibrilada (CMF); Nanocristais de celulose ou nanocelulose cristalina (NCC); Nanocelulose bacteriana (NCB) e Nanofibras de celulose por *eletrospinning* (NFCE) [3]. De seguida, são abordados os principais atributos de cada NC, sumariamente referidos na Tabela 1. Embora a NCB e a NFCE sejam também consideradas tipos de nanocelulose, a CMF e a NCC são os mais comuns, uma vez que consistem na desintegração das fibras de celulose para se obter fibrilas elementares a uma escala nano [33]. Estes dois tipos de nanocelulose são o foco do presente trabalho.

a) Celulose Microfibrilada (CMF)

No início dos anos 80, a produção de CMF foi iniciada por Sandberg, Snyder e Turbak na ITT Rayonier, EUA. A CMF, também conhecida como nanofibrilas, microfibrilas e celulose nanofibrilada, é produzida maioritariamente por processos mecânicos, utilizando homogeneizadores³ que permitem a produção de microfibrilas por delaminação e desagregação das pontes de hidrogénio das fibras de celulose [30, 34]. Embora, em teoria, a sua espessura individual esteja entre 2-10 nm, as microfibrilas de celulose aparecem geralmente como agregados e estão entre 20-40 nm [31].

A alta produção em massa e o sucesso comercial da CMF foram limitados pelos problemas de elevado consumo e desempenho de energia. No entanto, a produção de CMF em contexto laboratorial ficou mais acessível ao longo dos anos [34, 35]. O processo de maceração das fibras de madeira, até se obterem fibras de dimensões micro e nano, permite a formação de um material que mantém as propriedades da celulose. Além disso, o facto de formar pontes de hidrogénio, possibilita a criação de um material com uma forte estrutura [35].

³ Para a obtenção de suspensão de CMF, a polpa tem de passar diversas vezes por homogeneizadores de alta pressão de forma obter um gel uniforme. Este equipamento, coloca as fibras sob grandes forças de impacto que resultam na maceração e microfibrilação das paredes das fibras de celulose [36].

b) Nanocelulose Cristalina (NCC)

Os nanocristais de celulose, também conhecidos como *whiskers* ou nanocelulose cristalina (NCC), foram produzidos pela primeira vez em meados dos anos 50, por hidrólise ácida da celulose e contêm geralmente dimensões de aproximadamente 5-70 nm de largura e algumas centenas de nm de comprimento. Este procedimento consiste na remoção das regiões amorfas das fibrilas de celulose, deixando apenas as regiões cristalinas, as áreas mais estáveis e quimicamente resistentes ao ácido (Figura 5) [33, 37]. Os ácidos minerais mais utilizados para a hidrólise são o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4).

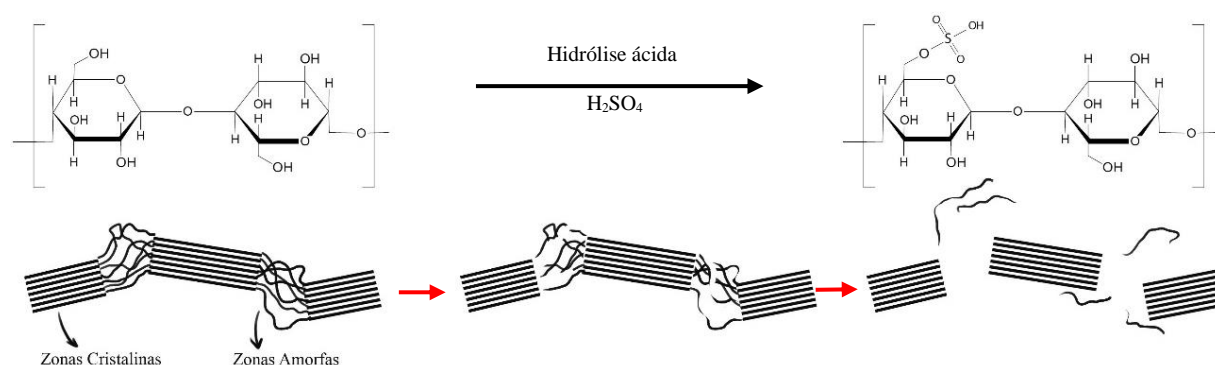


Figura 5 – Mecanismo de hidrólise ácida da celulose com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este consiste na remoção das zonas amorfas presentes deixando as zonas cristalinas “decoradas” com substituintes sulfato (SO_4^{2-}) (Beatriz Brandão, baseado em [38]).

Outros ácidos inorgânicos, menos comuns, poderão também ser utilizados para a sua preparação como ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido bromídrico (HBr) e ácido nítrico (HNO_3) [37]. Contudo, o H_2SO_4 demonstra ser o que leva à formação de uma suspensão aquosa de NCC mais estável, uma vez que a suspensão fica carregada negativamente. O H_2SO_4 ao reagir com os grupos hidroxilo da NCC leva à formação de grupos sulfato (SO_4^{2-}) (carregados negativamente). Estes grupos vão criar uma superfície com repulsões eletrostáticas que resultam numa dispersão dos nanocristais de celulose, mais homogênea [39]. Em suspensões aquosas, estes têm tendência para se auto-organizar dando origem a fases líquidas-cristalinas⁴ [3, 34].

⁴ A fase líquido-cristalina combina as propriedades óticas dos cristais com as propriedades de fluidez dos líquidos, pode ocorrer tanto a nível molecular como em soluções coloidais. As soluções obtidas de NCC são soluções coloidais [40].

c) Nanocelulose Bacteriana (NCB)

A NCB é formada por açúcares de baixo peso molecular, obtidos a partir das bactérias do ácido acético [3, 32]. A bactéria aeróbica da espécie *Acetobacter*, como a *Gluconacero bacter*, geralmente envolvida na fermentação de plantas de açúcar e carboidratos, tem a capacidade de produzir celulose como produto primário em temperaturas entre 25-30°C, com pH entre 7 e 10 [34, 13]. Este nanomaterial é especialmente utilizado em aplicações médicas, bem como em reforço de papéis de alta qualidade, filmes ópticamente transparentes e revestimentos. Essa propriedade de reforço é o resultado de maior organização e menos irregularidades da estrutura bacteriana da celulose em comparação com a celulose obtida através de fontes vegetais [3].

d) Nanocelulose por *eletrospinning* (NFCE)

A técnica de *eletrospinning* é um processo utilizado atualmente na preparação de membranas não tecidas, formadas por micro/nano fibras, obtidas a partir de diferentes soluções poliméricas [9, 41, 42].

Tabela 1 - Principais propriedades dos diversos tipos de nanocelulose segundo a literatura consultada.

		Celulose microfibrilada (CMF)	Nanocelulose Cristalina (NCC)	Nanocelulose bacteriana (NCB)	Nanocelulose por <i>eletrospinning</i>
Nome		Nanofibrilas	Nanocristais de celulose	Celulose bacteriana	<i>Electrospun</i>
		Microfibrilas	Cristalitos	Celulose microbiana	<i>cellulose</i> [3]
		Celulose nanofibrilada [34]	<i>Whiskers</i>	Biocelulose [34]	
			Celulose <i>Rodlike</i>		
Dimensões	Díâmetro	5-60 nm[34] < 10 nm [35]	5-70 nm [34]		
	Comprimento	Vários micrómetros [1]	100 250 nm (de celulose de plantas) 100 nm – vários µm (celulose de tunicados, algas e bactérias) [34]	100 nm [5]	-
Fontes		Madeira, beterraba sacarina, tubérculo de batata, cânhamo, linho [34]	Madeira, algodão, linho, cânhamo, palha de trigo, casca de amoreira, tunicina, algas e bactérias de celulose [34]	Açúcares de baixo peso molecular Álcoois [34]	Celulose dissolvida [3]

Tabela 1- Principais propriedades dos diversos tipos de nanocelulose segundo a literatura consultada.

Produção	Delaminação das fibras de madeira microscópicas de celulose [32]	Hidrólise ácida com H_2SO_4 ou HCl [5]	Síntese de açúcares de baixo peso molecular por bactérias. A produção é na forma de biofilmes [32]	Processo de eletrospinning [3]
Aspect Ratio (C/d)	100-150 [31]	10-100 [31]	-	-
Cristalinidade (%)	51-69 [5]	68-94 [5]	63 [5] 83,4 [12] 88,6 (envelhecido) [12]	-
Tensão de ruptura (MPa)	1,7-113 [5] 5-92 [5] 30-155 [5] 95-240 [5]	21-188 [5]	1,5-218 [5] 85-510 [5]	-

2.2.2. Nanocelulose na Conservação de Papel

O papel do conservador restaurador abrange diversas valências com vista à salvaguarda do património cultural. Entre as várias funções que desempenha, é dever deste profissional arranjar soluções e criar novos métodos de tratamento que apresentem viabilidade e eficácia na minimização de fenómenos de deterioração presentes nesse mesmo património.

Como mencionado, os danos mecânicos e os processos de degradação física do papel são preocupações comuns em arquivos, bibliotecas e museus. Os tratamentos de reforço de áreas danificadas com métodos tradicionais, como o uso PJ, são os mais frequentes. Vários autores justificam a necessidade de desenvolver e estudar a NC como um material de conservação, devido à sua similaridade estrutural com o papel e reduzidas dimensões, que permitem maior reforço da área superficial [15, 43].

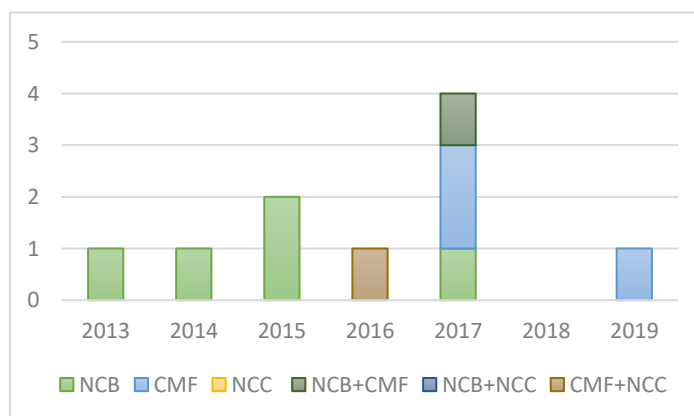


Figura 6 – Número de artigos encontrados que foram publicados e abordam o estudo de nanocelulose para a conservação de papel.

A NC tem vindo assim, a ser aplicada como material de reforço e consolidação de papel (Figura 6), sendo uma área recente e inovadora, vários autores têm-na abordado de diferentes formas, não só a nível de aplicabilidade, como de análise da sua eficiência na conservação de papel [13-16, 44-46]. Com base na literatura consultada, foi possível constatar que a CMF e a NCB, foram as mais estudadas e aplicadas em objetos de papel. Foram utilizadas como materiais de fortalecimento e consolidação, para o remendo de rasgos, preenchimentos de lacunas e revestimento/reforço de papel, demonstrando resultados promissores como também algumas limitações [13-16, 46]. A NCC foi menos explorada em termos de propriedades, vantagens e desvantagens, sendo necessário aprofundar o seu estudo para aplicação em conservação de papel.

Santos *et al.* (2013, 2014, 2015) foi uma das autoras pioneiras no estudo da NC como material possível de se aplicar no restauro de documentos. O seu trabalho focou-se principalmente na aplicação de celulose bacteriana (CB) a fim de determinar as suas vantagens de utilização em papel, aplicando em 2015, pela primeira vez, CB em documentos históricos. Foi possível concluir que, embora apresentasse vantagens a nível de propriedades óticas em relação ao PJ, a CB amareleceu e apresentou mais brilho após testes de envelhecimento [13, 46].

Völkel *et al.* (2017) também estudaram a aplicação direta de NCB e CMF, para estabilização de papel, consolidando áreas fragilizadas com nanocelulose, sem a utilização de outros consolidantes adicionais. Dado que a adição de consolidantes pode condicionar os resultados, finais, é importante avaliar como estes podem influenciar as propriedades mecânicas e óticas dos materiais [15].

Camargos (2016), foi outra autora pioneira, estudou compósitos contendo NCC e CMF, para o desenvolvimento de um método de reintegração de obras de arte em papel, obtidos a partir de celulose de eucalipto, misturados com cargas, plastificantes, pigmentos e adesivos, o que em parte comprometeu os resultados finais [44].

Em 2017, Dreyfuss-Deseigne, um dos primeiros autores que ajudaram a introduzir a nanocelulose no campo da conservação, comparou o filme CMF com diferentes tipos de papéis japoneses. Concluiu que os filmes CMF apresentavam melhores características em termos de transparência, maior resistência mecânica e espessura, sendo mais finos que o PJ [14].

Neste estudo, Dreyfuss-Deseigne desenvolveu um material de restauro com base na CMF (filme CMF com o adesivo *Klucel G*® a 5% em etanol) e estabeleceu um procedimento para sua aplicação [47]. Em 2019, Knauf, com base em estudos de Dreyfuss-Deseigne, desenvolveu o seu próprio filme CMF [45].

Considerando os resultados apresentados anteriormente, embora a NC tenha começado a ser estudada recentemente neste contexto, esta já apresenta resultados notáveis e promissores. No entanto, realça-se que é importante analisar em detalhe os seus benefícios no que respeita à utilização dos diferentes tipos de NC, bem como limitações e contratempos que possam apresentar ao campo.

Em síntese, a NCB foi um dos primeiros tipos de nanocelulose estudados na área de conservação de papel, principalmente como material de reforço e revestimento. Possui excelentes propriedades, como alto índice de cristalinidade (~83-86%) [12], um indicador de boa estabilidade, além de alta durabilidade e pureza química. A CMF foi aplicada principalmente em tratamentos de restauro local, como a consolidação de lacunas. Com ambos os tipos de NC, foi comprovado que a nanocelulose apresentava menor espessura e um comportamento de resistência mecânica maior ou igual ao PJ, o material de consolidação de papel convencional mais utilizado. Uma das vantagens de aplicação da NC é o facto de poderem ser aplicada ao papel como filmes translúcidos ou até transparentes, permitindo uma leitura mais fácil da escrita presente nas obras de arte em papel e uma aplicação mais discreta e menos ostensiva, como é o caso do PJ que cria uma espécie de “velatura” sobre as zonas intervencionadas.

Porém, embora a maioria dos estudos demonstre as vantagens do uso desses materiais, as desvantagens e limitações não podem ser esquecidas, como alto brilho e leve amarelecimento, antes e após testes de envelhecimento acelerado da NCB, que além disso pode promover a biodeterioração; filmes não homogêneos devido à formação de agregados na CMF; bem como fragilidade e quebra dos filmes de NCC [13-15, 44, 46].

Tendo em consideração os resultados analisados segundo a literatura estudada e disponibilidade de obtenção dos materiais, como descrito no subcapítulo 1.2., foram seleccionados como materiais de estudo do presente trabalho, dois tipos de nanocelulose, a NCC e a CMF.

3. Materiais e Métodos

3.1. Seleção das amostras

Para o estudo das propriedades químicas e físicas da NCC e CMF, foram preparadas diversas amostras, com vista à execução dos ensaios e obtenção de resultados (*design experimental*).

Previamente à realização destes ensaios, foram executados testes, de modo a observar primeiramente a eficiência da NCC e CMF disponíveis no Departamento de Materiais (FCT-UNL) para a realização do presente trabalho. Estes testes permitiram avaliar o comportamento das amostras de ambas NC sob a forma de filmes sólidos, concluindo sucintamente de que, no que diz respeito à NCC, os filmes sólidos preparados eram quebradiços e iridescentes (Figura 7).

Devido à sua forma alongada, anisométrica, os nano-cristais de celulose tendem a orientar-se, em solução, paralelamente relativamente ao seu eixo maior. Os filmes sólidos obtidos após evaporação do solvente, apresentam iridescência devido a uma estrutura helicoidal periódica que se forma nas soluções líquidas cristalinas e que é preservada após evaporação do solvente [39].

Por outro lado, no que respeita à CMF (com razões de forma muito diferente da NCC), apresentou propriedades a nível mecânico e ótico, mais próximas dos objetivos pretendidos. No entanto, devido às dimensões das suas fibras e tendência para formar redes não covalentes, a CMF apresenta uma maior tendência para a formação de aglomerados.

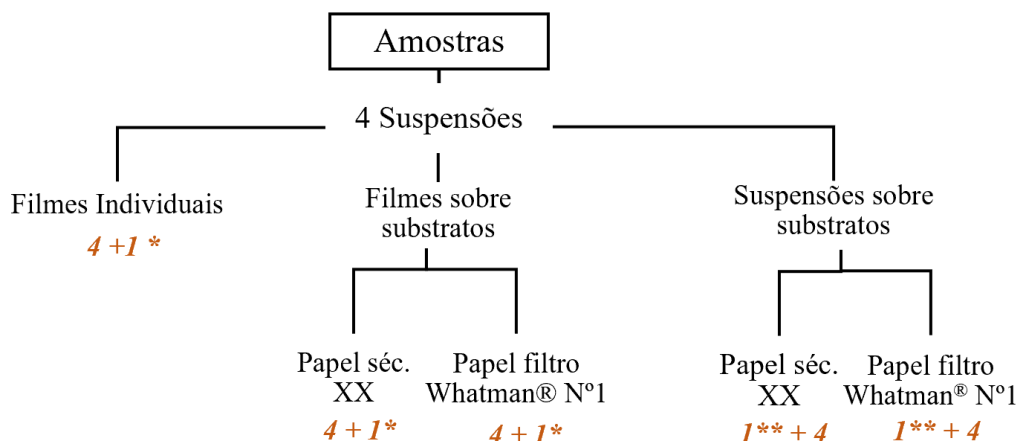


Figura 7 - Fragmento do filme de NCC (1% p/p) onde se pode observar as iridescências.

Tendo em consideração estes testes prévios, para a seleção das amostras principais, identificou-se a necessidade de definir e introduzir um novo elemento, que minimizasse as iridescências e

proporcionasse uma maior maleabilidade aos filmes de NCC. Para o efeito optou-se pela utilização de um consolidante derivado da celulose (ver secção 3.2.3).

Neste contexto, reuniram-se as condições para a definição do *design* experimental, tendo sido ensaiados quatro tipos de suspensões e filmes, e aplicados sobre dois suportes de papel (papel séc. XX e papel de filtro Whatman®), resultando assim num total de 25 amostras (Figura 8) (Anexo II) e conforme melhor detalhado nos próximos subcapítulos.



* *Papel japonês*

** *Papel referência (s/suspensão)*

Figura 8 – Esquema relativo ao tipo de amostras (25) obtidas a partir das 4 suspensões descritas no Anexo VI e Figura 11, para a realização dos estudos e análises experimentais

3.2. Materiais

3.2.1. Celulose Microfibrilada (CMF)

A celulose microfibrilada utilizada foi preparada a partir de polpa de eucalipto e o seu diâmetro reduzido a partir de processos mecânicos (homogeneizadores), de acordo com metodologias amplamente descritas na literatura [48]. Foi inicialmente obtida com uma concentração de 3% (p/p) e para o presente estudo foi caracterizada por MO, FTIR-ATR e μ -PIXE (Anexo III e X e subcapítulo 4.4).

3.2.2. Nanocelulose Cristalina (NCC)

Foi preparada uma suspensão de 1% (p/p) de nanocristais de celulose em água, no Departamento de Materiais (FCT-UNL), por hidrólise ácida a partir de celulose microcristalina

(Aldrich Avicel® - com partículas de aproximadamente 50 µm) com ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, 95-97%) com um tempo de reação de 40 minutos.

A suspensão obtida foi preparada com 3 ciclos de 10 min de sonificação usando um processador ultrassom UP400 S (460 W, 24 kHz, Heilscher Ultrasonics GmbH, Berlim, Alemanha). As suspensões de NCC foram utilizadas na sua forma ácida (pH=2,5) e apresentando inicialmente um teor de enxofre de 0,76% (determinado por análises elementares utilizando Thermo Finnigan-CE Instruments, Flash EA 1112 CHNS Series Analyzer, ±0.3%, San Jose, CA, US).

3.2.3. Seleção do adesivo

Como referido por Seki *et al.* (2005) e Feller & Wilt (1990), que abordam a utilização de derivados de celulose para o reforço de papel, estes concluem que dos éteres de celulose o MC e CMC apresentam boas propriedades e estabilidade a longo prazo [25, 27]. De acordo com Volkel *et al.* (2017), é possível modificar suspensões de NC, para aplicar em papel, ao variar a quantidade de água ou adicionar diferentes concentrações de adesivos como a CMC [15].

Tendo em consideração o anteriormente referido, foi selecionado a CMC para adicionar às suspensões de NCC e CMF, uma vez que é um composto utilizado tradicionalmente no reforço de papel e apresenta a possibilidade de introduzir também uma substância adesiva aos filmes de NC.

A solução foi preparada com uma concentração normalmente utilizada na área de documentos gráficos de 2% (p/p), dissolvendo-se assim 1g de CMC (Kremer® - pó seco) em 49g de água destilada com agitação magnética durante 2h.

3.2.4. Papel Japonês (PJ)

De modo a servir de referência aquando da comparação dos resultados, foi ainda selecionado PJ por se tratar de um material tradicionalmente utilizado na conservação de documentos gráficos. O PJ escolhido foi um PJ *Kizukishi* 100% *Kozo*, sedoso, com fibras longas e uma espessura média de 0,038 mm (Figura 9).

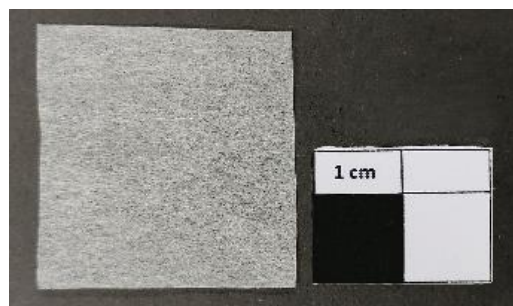


Figura 9 – Foto papel japonês Kizukishi utilizado

3.2.5. Suportes de papel

De modo a efetuar testes de aplicação dos materiais em estudo e respetivas análises, foram selecionados dois tipos de suporte de papel: papel do séc. XX e papel de filtro Whatman[®], os quais se passam a descrever:

a) Papel do século XX

O primeiro substrato escolhido foi um bifólio pertencente a um livro, troncado, da primeira metade do séc. XX (1932), já sem valor histórico, mas exibindo sinais de degradação e fragilidade do papel.

O bifólio em estudo (Figura 10) faz parte de um livro de Monsenhor Freitas Barros, "Breve missal romano dos Domingos e Festas". Edição de Tipografia da Liga dos Combatentes da Grande Guerra, na sua 1. Edição, de 1932, com 407 páginas.

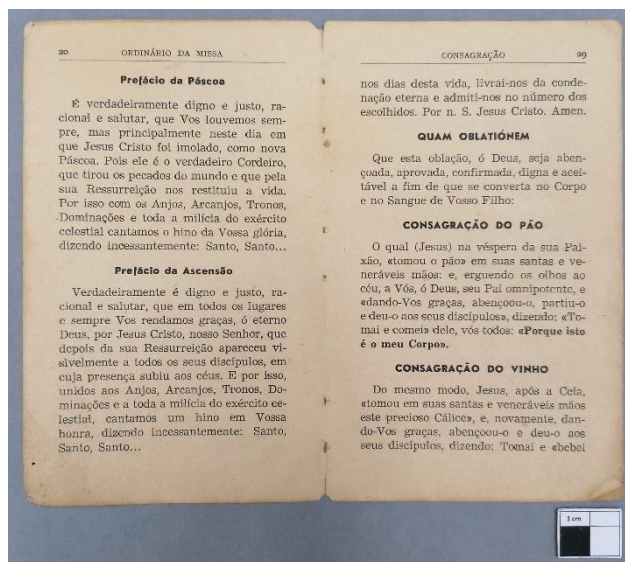


Figura 10 – Bifólio pertencente ao livro “Breve missal romano dos Domingos e Festas” (1932).

b) Papel de Filtro Whatman[®]

O segundo substrato selecionado consistiu em papel de filtro Whatman[®] n°1, sendo este um tipo de papel *standard*, normalmente utilizado no ramo da investigação em conservação e restauro [49]. Consiste num papel sem aditivos, com elevada percentagem de celulose pura (98% p/p), tem uma espessura definida de aproximadamente 180 μm , peso de 87 g/m^2 e uma percentagem de *ash*⁵ de 0.06% [50].

3.2.6. Suspensões e filmes

Para a realização do *design* experimental foram preparadas quatro suspensões (S1 a S4) e respetivos filmes (F1 a F4). O seu processo de preparação e aplicação nos suporte de papel,

⁵ O conteúdo de *ash* no papel pode ser alusivo a: resíduos químicos utilizados na sua produção; resíduos metálicos resultantes dos equipamentos utilizados na sua produção ou presentes na polpa a partir da qual o papel é produzido; pode surgir de outros materiais utilizados como cargas, revestimentos ou pigmentos utilizados [51].

encontra-se mais detalhado no Anexo V. No esquema seguinte (Figura 11) apresentam-se resumidamente as combinações adotadas:

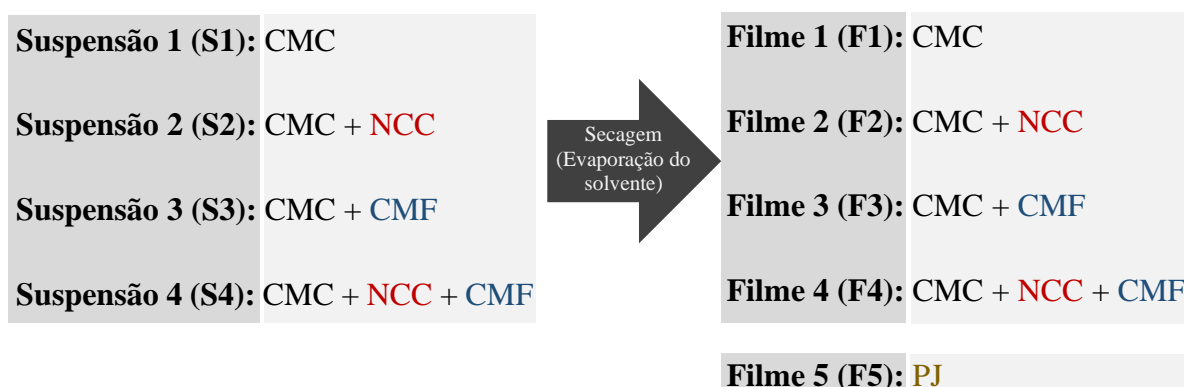


Figura 11 – Esquema relativo às suspensões preparadas e respectivos filmes obtidos por evaporação do solvente.

É necessário referir que, dado todas as suspensões (S1 a S4) e respectivos filmes (F1 a F4), conterem na sua composição CMC, por questões de simplicidade de leitura e apresentação de resultados, as mesmas serão referidas ao longo do documento como: (S1) CMC; (S2) NCC; (S3) CMF; (S4) NCC + CMF.

3.3. Métodos

3.3.1. Microscopia Ótica (MO)

Os suportes de papel (de referência) foram caracterizados utilizando um microscópio ótico *Zeiss Axioplan 2*[®], capturando as imagens com luz polarizada em transmissão, utilizando uma câmara digital *Nikon*[®] DXm1200F, acoplada ao microscópio. Utilizou-se o *software ACT-1* para obter as micro-fotografias. As amostras foram observadas com objetivas Epiplan de 5x/10x/20x/50x e lentes oculares com ampliação de 10x. Este equipamento permitiu caracterizar as fibras dos suportes, assim como, observar a matriz das amostras em filmes.

3.3.2. Testes de Envelhecimento

Para os ensaios de envelhecimento foi utilizada uma câmara *Fitoclima 300*, onde as amostras foram suspensas e presas por um fio de linho, de forma a movimentarem-se o menos possível durante envelhecimento (Figura 12). Tendo como base a norma ISO 5630:3 1986, as amostras foram sujeitas a uma temperatura de $80 \pm 0,5$ °C e uma humidade relativa de $65 \pm 1\%$, durante 144h.

Na realização de testes de envelhecimento acelerado, é importante ter em consideração que os mesmos fornecem apenas dados relativos do comportamento natural dos materiais a determinados fatores como temperatura e luz. Não é possível realizar uma comparação absoluta e direta com fenómenos de degradação por envelhecimento natural [52]. Ainda assim é a via possível para que, à partida, seja possível comparar e antever efeitos dos materiais aplicados em conservação a longo prazo.



Figura 12 - Amostras acondicionadas na câmara de envelhecimento, suspensas por um fio de linho. De forma a não se colarem durante o teste, as amostras encontram-se separadas por um nó entre elas.

3.3.3. Colorimetria

As medições de colorimetria foram realizadas antes e depois de envelhecimento, utilizando um colorímetro - Datacolour International MicroFlash® como iluminante D65 e ângulo de observador de 10° (D65/10). As medições de cor foram realizadas sobre papel do séc. XX e papel Whatman® com e sem o reforço e filmes individuais, seguindo o sistema CIE L*a*b*.



Figura 13 - Realização das análises de colorimetria utilizando uma máscara de Melinex®

Segundo este sistema, as coordenadas cromáticas são medidas da seguinte forma: O parâmetro L* corresponde à luminosidade, variando entre 0 (preto) e 100 (branco); o parâmetro a* corresponde a verde (valores negativos) e magenta (valores positivos); o parâmetro b* corresponde a azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos). A variação total de cor (ΔE) é calculada com fórmula: $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ [53, 54]. Após calibração do equipamento foi recortada uma “máscara” com poliéster transparente comercialmente designado por Melinex®, de forma a identificar a zona exata onde as medições são realizadas (Figura 13). Foram analisados 3 pontos em cada tira e realizadas 3 medições em cada um dos pontos de forma a obter uma média dos resultados, utilizando sempre a mesma superfície (Anexo VI).

3.3.4. Medição Espessura

A espessura das amostras e filmes foi obtida utilizando um micrómetro eletrônico digital Palmer (25 mm e resolução de 0,001 mm). Foram realizadas três medições em cada uma das amostras, em três zonas diferentes.

3.3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR, permitiu caracterizar molecularmente as amostras de NC e os filmes (F1-F4), analisando possíveis alterações na estrutura molecular depois de envelhecimento. Os espectros de IV foram obtidos em modo de refletância total atenuada (ATR), utilizando um espectrómetro de infravermelho Agilet Handheld Exoscan Technologies 4300. Foram adquiridos três espectros de ATR por cada amostra de filme e tira de suporte, obtidos entre 4000 e 650 cm^{-1} com as seguintes condições de aquisição: resolução de 4 cm^{-1} e 64 varrimentos.

Foram utilizados os softwares Origin 9 (OriginLab®) e Spectragryph (Optical spectroscopy) para analisar os espectros obtidos.

3.3.6. *Emissão de raio-X induzido por partículas (μ -PIXE)*

A técnica analítica de μ -PIXE permite a identificação elementar de uma amostra, com uma elevada sensibilidade para a deteção de elementos com número atómico igual e superior a 11 (Na), tendo um alcance de algumas dezenas de $\mu\text{g/g}$. Durante as medições, a amostra é irradiada com um feixe de partículas carregadas de alta energia (da ordem dos MeV), resultando na excitação dos átomos presentes que irão emitir raios-X com uma energia característica de cada elemento. A radiação emitida pela amostra é posteriormente captada pelo detetor de radiação X [55].

As análises de μ -PIXE foram realizadas no Instituto Superior Técnico – Campus Tecnológico Nuclear, juntamente com a Dra. Victoria Corregidor e Dr. Luís Alves, antes e depois de envelhecimento das amostras, utilizando uma Microsonda Nuclear de Varrimento OM150, com feixe de prótons com energia de 1 MeV, um detetor SDD (*Silicon drift detector*) com 170 eV de resolução. O feixe de prótons tem uma dimensão aproximada de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ e foi feito um varrimento da superfície de $740 \times 740 \mu\text{m}^2$ [56]. As amostras de papel e nanocelulose, com aproximadamente 0,5 cm de largura e comprimento, foram retiradas com o auxílio de um bisturi e aderidas ao porta-amostras com fita de carbono. O tempo de aquisição foi de aproximadamente 7 minutos. As concentrações elementares foram calculadas a partir dos espectros de raios X, utilizando o software GUPIXWin [57].

As vantagens de utilização desta técnica em relação à fluorescência de raios-X, estão relacionadas com facto do μ -PIXE permitir uma análise quantitativa, sendo mais sensível para a deteção de elementos leves [58]. A microsonda nuclear permite também adquirir mapas de distribuição elementar.

3.3.7. *Ensaio de Tração Uniaxial*

De forma a estudar as propriedades mecânicas, realizaram-se ensaios de tração uniaxial nos filmes individuais e nos suportes de papel reforçados com as suspensões. Testes de tração uniaxial permitem obter parâmetros característicos dos materiais que incluem a tensão de rutura, módulo de elasticidade ou módulo de Young, entre outros.

Para a realização dos ensaios de tração uniaxial, a espessura e a largura das amostras foram medidas, utilizando para um micrómetro e uma craveira, respetivamente. Seguidamente, cada tira de papel foi colocada entre duas garras na máquina de tração e sujeitas a uma deformação com velocidade constante [70]. Os ensaios realizados permitiram adquirir dados da força em função da deformação. A partir destes valores foram obtidos gráficos tensão/deformação para as diferentes amostras.

Foram utilizadas duas máquinas de tração, uma para as amostras de papel de maiores dimensões e outra para os filmes individuais de menores dimensões. No caso das amostras em papel foi utilizada uma máquina de tração Rheometrics Scientific, modelo Minimat Firmware 3.1, com uma célula de carga de 20 N, velocidade utilizada 2mm/min. Realizaram-se 5 ensaios para cada amostra de papel, recortadas previamente com uma dimensão média de 4 mm x 30 mm. No caso dos filmes individuais foi utilizada uma máquina de tração de fabrico próprio equipada com uma célula de carga de 100 N. Os ensaios foram efetuados à mesma velocidade de deformação de 2mm/min. Realizaram-se 4 ensaios de tração para cada amostra de filme, recortadas previamente com uma dimensão em média de 3 mm x 10 mm.

Refere-se ainda que previamente à realização dos ensaios finais, foi tida em consideração a orientação das fibras dos suportes de papel. Neste sentido, foram assim preparadas e ensaiadas mecanicamente tiras em duas direções perpendiculares entre si (vertical e horizontal segundo os suportes), de forma a se poder detetar variações no comportamento mecânico, em função da orientação das fibras, nos gráficos de tensão-deformação obtidos. Este teste foi ainda corroborado por outro método relativamente simples (Anexo XI), utilizado na área de documentos gráficos, e o qual permitiu obter a orientação preferencial das fibras. Desta forma, foi possível concluir que o papel do séc. XX apresenta uma orientação preferencial das fibras e que no papel de filtro Whatman® as fibras estão orientadas aleatoriamente. Optou-se for realizar os testes às restantes amostras do papel do séc. XX todas com a direção não coincidente com a orientação preferencial devido a esta apresentar menor variação do desvio padrão

Ao longo deste trabalho foram assim realizados cerca de 278 ensaios de tração, cujos resultados foram posteriormente convertidos em gráficos de tensão-deformação de acordo com:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \varepsilon (\%) = \left(\frac{\text{Comprimento final}}{\text{Comprimento inicial}} - 1 \right) \times 100$$

σ = Tensão (Pa)
 F = Força (N)
 A = Área (m²)
 ε = Deformação (%)

É também necessário ter em consideração que para todas as amostras a medida da área da secção reta foi realizada do mesmo modo, não tendo em consideração a porosidade do papel.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização Preliminar

Primeiramente, foi efetuada uma avaliação, à vista desarmada, de algumas das propriedades apresentadas pelas amostras (filmes e suspensões em suportes), que se consideram importantes referir. Foram analisados aspetos como: cor, transparência, consistência de aplicação, brilho, homogeneidade, maleabilidade – antes e depois de secagem e envelhecimento acelerado.

Numa primeira observação a olho nu antes de envelhecimento, as suspensões apresentaram no geral, facilidade de aplicação a nível de consistência, não alterando a cor dos suportes. Após secagem, ao manusear ambos os papéis de suporte reforçados com as suspensões, foi possível sentir um ligeiro fortalecimento.

Quando aderidos os filmes sobre os suporte de papel, é possível observar que em alguns casos, a interface entre a matriz do papel e o filme se realizou de uma forma mais compatível a nível de interligações. Houve casos em que a interação não foi tão uniforme, o que pode ser consequência da composição ou processo de hidratação do filme.

Contudo, em relação aos filmes obtidos com as concentrações e volumes utilizados a partir das suspensões (Figura 14), estes demonstraram não serem totalmente viáveis para aplicação na área de conservação e restauro de papel. Os mesmos apresentaram uma espessura superior ao PJ, pouca maleabilidade e após secagem, quando aderidos aos suportes, provocaram tensões no papel, facto este, que não se observou com o PJ. Este tema é aprofundado no subcapítulo 4.3 Espessura.

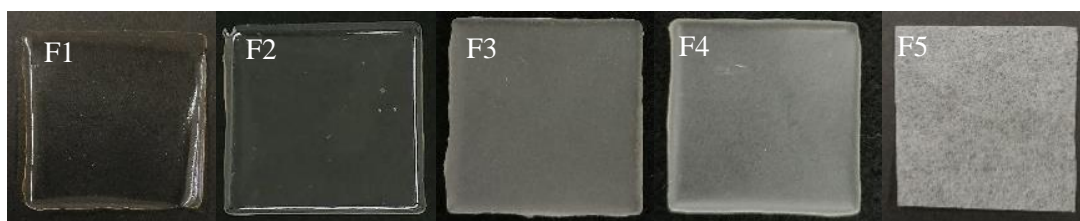


Figura 14 – Filmes obtidos a partir das suspensões (S1 a S4) e PJ: Filmes F1 (CMC); F2 (CMC e NCC); F3 (CMC e CMF); F4 (CMC, NCC e CMF); F5 (PJ). Todos os filmes foram obtidos diretamente do molde com dimensões de 28 mm x 28 mm.

Não obstante, a nível de homogeneidade e transparência, filmes com NCC e CMF, antes de envelhecimento demonstraram excelentes propriedades óticas, pois quando aplicados sobre letras no papel do séc. XX não afetaram a sua leitura. Apesar de antes de aplicação, o filme F3 e F4, apresentarem alguma opacidade comparando com o filme de NCC (F2), após aderidos ao

suporte de papel, ambos ficam transparente, sendo praticamente impercetíveis a olho nu (Figura 15).

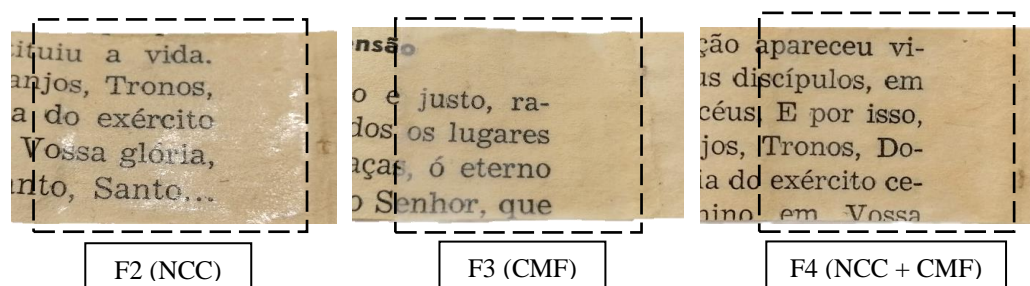


Figura 15 - Filmes de CMC e NC aplicados sobre o papel do séc. XX após secagem antes de envelhecimento.

No caso do PJ, após a sua aplicação numa pequena área do papel (Figura 16), foi possível observar uma maior opacidade em relação aos restantes filmes. Confirma-se assim tratar-se de um material mais percetível e que pode condicionar a leitura de documentos que se encontrem degradados ou com a tinta mais deteriorada.

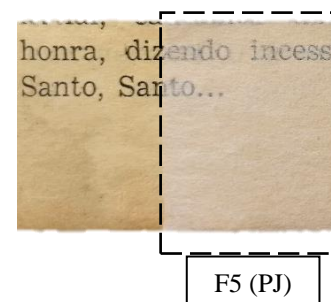


Figura 16 - Papel japonês aplicado numa extremidade da amostra de papel do séc. XX.

Nos filmes aplicados no papel de filtro Whatman®, devido à cor branca do papel, observa-se com clareza, uma ligeira tonalidade amarela que se destaca facilmente a olho nu (Figura 17, B).

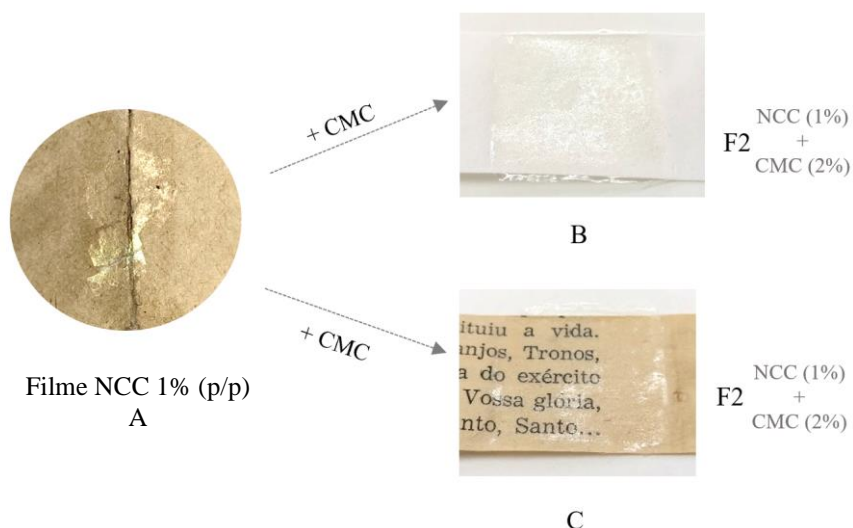


Figura 17 – (A) Filme de NCC a 1% (p/p) aplicado sobre papel do séc. XX após secagem, apresentando as iridescências causadas pelo fenómeno de auto-organização da estrutura, (B) e (C) Filme 2 após secagem sobre papel de filtro Whatman® e papel do séc. XX respetivamente.

Embora antes de aplicação o filme de NCC (F2) apresente um aspeto muito semelhante a um filme de poliéster como o Melinex[®], é de notar que o mesmo exibe um ligeiro brilho superficial após aplicação e secagem em ambos os tipos de suporte (Figura 15 e 17).

Como referido no subcapítulo 3.1, os filmes com apenas NCC isolada apresentam iridescências devido à capacidade da suspensão de se auto-organizar durante secagem, resultando em filmes de NCC iridescentes. Embora o filme F2 apresentasse na sua composição CMC, ainda é possível observar vestígios deste fenómeno, em que com determinados ângulos de incidência de luz é observado um brilho intenso na superfície do filme⁶ (Figura 17). De seguida encontram-se sumariamente descritas (Tabela 2 e 3) as principais propriedades líquidas e sólidas das amostras em estudo antes de envelhecimento.

Tabela 2 - Análises preliminares da aparência visual a olho nu das suspensões (S) antes de envelhecimento.

Propriedades Líquidas (S)			
	Cor	Consistência/ Viscosidade	Aplicação
S1	Transparente com uma subtil tonalidade amarela	Líquida; Pouca viscosidade	Criam tensões superficiais quando colocadas sobre materiais hidrofóbicos (moldes)
S2	Transparente	Elevada viscosidade	
S3	Translúcido, cor esbranquiçada	Líquida; Semelhante à consistência de água	Fácil aplicação nos suportes em papel
S4	Translúcido, cor esbranquiçada	Líquida; Semelhante à consistência de água	

Tabela 3- Análises preliminares da aparência visual a olho nu dos filmes (F) antes de envelhecimento.

Propriedades Filmes (F)				
	Cor	Opacidade/Transparência	Brilho*	Maleabilidade**
F1	Aplicado sobre o papel de filtro Whatman®, todos os filmes apresentam cor branca/creme clara que não se distinguem entre si à vista desarmada	Mantém sempre a sua transparência	2	2
F2		Mantém sempre a sua transparência	4	2
F3		Antes de aplicado apresenta uma certa opacidade (seco); após aplicação no papel é praticamente impercetível (transparente)	0	3
F4		Antes de aplicado apresenta uma certa opacidade (seco); após aplicação no papel é praticamente impercetível (transparente)	1	3
F5		Ligeira tonalidade creme Apresenta uma certa opacidade antes e depois de aplicação.	0	5

*Grau de brilho após aplicação: 1(pouco) – 5 (muito)

**Grau de maleabilidade: 1- pouco (o filme quebra-se ao dobrar) a 5- muito (o filme não aparenta danos físicos ao dobrar)





















⁶ O filme com apenas CMC (F1) também apresenta brilho, mas com uma observação a olho nu, o brilho do filme F2 após aplicação no papel é mais intenso (Tabela 3).

Depois de envelhecimento, as principais diferenças ocorreram a nível das propriedades óticas, havendo alterações de cor notáveis nas amostras observadas a olho nu, principalmente nos filmes. A CMC isolada apresentou amarelecimento após envelhecimento, assim com a NCC e CMF isoladas. Este tema é aprofundado no próximo subcapítulo 4.2. Colorimetria.

4.2. Colorimetria

O estudo da cor por colorimetria permitiu analisar alterações cromáticas nas amostras segundo o sistema CIE L*a*b*, assim como calcular a variação de cor após envelhecimento (ΔE). Foram analisados os suportes reforçados com as suspensões e os filmes. De forma a simplificar a leitura dos resultados, são apresentadas as médias e desvios padrão dos parâmetros das amostras com suspensões na Tabela 4 e 5 e dos filmes na Tabela 6.

Tabela 4- Dados de colorimetria segundo o sistema CIE L*a*b* (média \pm desvio padrão), das amostras de papel reforçado com as respectivas suspensões, antes e após envelhecimento.

		Referência			S1 CMC			S2 NCC			S3 CMF			S4 NCC + CMF		
Papel séc. XX (A)	Antes Env.															
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
		78,60 \pm 0,19	6,75 \pm 0,29	24,39 \pm 0,30	78,03 \pm 0,34	6,66 \pm 0,05	24,21 \pm 0,05	77,92 \pm 0,48	6,13 \pm 0,01	24,17 \pm 0,62	76,69 \pm 0,69	5,80 \pm 0,55	23,39 \pm 0,05	76,52 \pm 0,05	5,97 \pm 0,39	24,05 \pm 0,05
	Envelhecido															
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
		75,61 \pm 0,02	7,75 \pm 0,00	25,7 \pm 0,00	75,26 \pm 0,25	7,73 \pm 0,38	26,1 \pm 0,44	75,49 \pm 1,3	7,68 \pm 0,11	26,82 \pm 0,13	74,23 \pm 0,29	7,09 \pm 0,09	24,89 \pm 0,03	73,68 \pm 0,04	7,5 \pm 0,02	25,2 \pm 0,07
Papel de filtro (W)	Antes Env.															
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
		97,36 \pm 0,03	0,18 \pm 0,02	1,44 \pm 0,02	96,81 \pm 0,01	0,23 \pm 0,00	1,9 \pm 0,00	96,53 \pm 0,15	0,24 \pm 0,00	2,06 \pm 0,01	96,53 \pm 0,01	0,26 \pm 0,00	2,06 \pm 0,01	96,76 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01	1,90 \pm 0,00
	Envelhecido															
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
		95,86 \pm 0,13	0,18 \pm 0,03	3,04 \pm 0,23	94,74 \pm 0,22	0,43 \pm 0,03	4,81 \pm 0,24	94,37 \pm 0,23	0,50 \pm 0,06	5,59 \pm 0,25	94,92 \pm 0,07	0,36 \pm 0,04	4,74 \pm 0,14	94,37 \pm 0,05	0,52 \pm 0,06	5,48 \pm 0,05

A análise de cor dos suportes em papel (de referência) antes de envelhecimento, confirma que o papel do séc. XX apresenta já inicialmente um certo grau de amarelecimento ($b^*=24,39$). Este elevado grau de amarelecimento está possivelmente associado à presença de lenhina e/ou

hemicelulose (Anexo IV). No caso do papel de filtro Whatman®, a valor de amarelo é muito mais baixo ($b^*=1,44$) assim como o valor luminosidade do que se aproxima do valor máximo de 100 ($L^*=97,36$). Após o reforço com as suspensões de CMC e NC, ambos os suportes apresentam uma ligeira diminuição da L^* (menos luminosidade) e no caso do papel de filtro Whatman® um pequeno aumento de b^* (mais amarelo).

As alterações de cor provocadas por envelhecimento, foram analisadas pelo cálculo da variação de cor total (ΔE) (Tabela 5). No caso das amostras de papel do séc. XX reforçadas com as suspensões, estas apresentam uma variação de cor muito semelhante entre si e em que um observador não-experiente é capaz de detetar com facilidade ($\Delta E \sim 3,5$).

Em relação ao papel de filtro Whatman®, este demonstra valores mais distintos, onde as

suspensões S2 (CMC e NCC) e S4 (CMC, NCC e CMF) têm um valor de ΔE superior às restantes. Os valores individuais de cada coordenada encontram-se descritos no Anexo VII.

A diferença de cor nestas amostras manifestou-se principalmente com alterações nas coordenadas L^* e b^* , em que o valor de luminosidade diminui e o valor correspondente à cor amarela aumentou. De acordo com Feller & Wilt (1990), os éteres de celulose têm tendência para amarelecer ao longo do tempo, sendo a CMC um dos principais adesivos que apresenta elevada variação de cor [29]. Este amarelecimento está dependente também da formulação e concentração da CMC utilizada [25].

Esta forte mudança de cor encontra-se igualmente associada à NC presente (NCC e CMF). Em relação à NCC, uma vez que contém grupos sulfato, quando exposta a elevadas temperaturas, estes grupos podem servir como catalisadores do processo de degradação da celulose. As reações químicas promovidas por estes grupos, como a hidrólise ácida, resultam numa coloração mais acastanhada [59]. No caso da CMF, o aumento de amarelecimento está

Tabela 5 - Variação de cor (ΔE) após envelhecimento das amostras de papel reforçadas com as suspensões

	ΔE				
	Referência	S1	S2	S3	S4
Papel séc. XX (A)	3,42	3,52	3,92	3,16	3,43
Papel de filtro (W)	2,19	3,58	4,15	3,13	4,31

$0 < \Delta E < 1$: diferença não detetada; $1 < \Delta E < 2$: apenas detetado por um observador experiente; $2 < \Delta E < 3,5$: detetado por observador inexperiente; $3,5 < \Delta E < 5$: diferença de cor claramente distinta; $\Delta E > 5$: observa-se duas cores diferentes [53]

Tabela 6 - Variação de cor (ΔE) após envelhecimento das amostras de papel de filtro reforçado com os filmes

	ΔE				
	Referência	F1	F2	F3	F4
Papel de filtro (W)	2,19	9,68	16,52	23,10	26,86

possivelmente associado à presença de compostos lignocelulósicos, como a lenhina e hemicelulose, ou ao processo de produção. Embora seja maioritariamente produzida por processos mecânicos, pode envolver também processos químicos que deixam compostos e impurezas indesejáveis na sua composição.

Como descrito do subcapítulo 4.1., as alterações de cor a olho nu são facilmente observadas, principalmente no caso dos filmes aplicados sobre os suportes. Dado que, os filmes são transparentes e foram aplicados sobre a zona de escrita do papel do séc. XX, a ΔE é apenas analisada no caso dos filmes sobre o papel de filtro Whatman® branco (Tabela 6).

Ao comparar-se os valores dos filmes e suspensões sobre o papel de filtro, todos os filmes apresentam maiores alterações de cor. No caso de S4 e F4, é observado uma grande variação de cor. Este facto pode ser justificado devido à presença de CMC, NCC e CMF que, individualmente, demonstraram grandes variações de cor após envelhecimento.

4.3. Espessura

Medições de espessura foram realizadas com o principal objetivo de comparar os filmes de NC com PJ. Segundo a literatura consultada, é descrito que os filmes com apenas NC apresentam uma espessura inferior comparativamente ao PJ. Dreyfuss-Deseigne (2017) estudou filmes de 0,2% (m/V) de CMF (espessuras de ~0,012 mm) em relação a diferentes tipos de PJ (entre 0,025 e 0,060 mm). Gomez refere ainda que a aplicação de filmes de NCB não aumentou significativamente a espessura do documento (aumento de 0,007 a 0,010 mm) [14, 16]. Estes resultados apresentam vantagens uma vez que não é desejável um aumento considerável da espessura de um documento quando adicionado um material de restauro.

No entanto, como é possível observar pela Tabela 7, todos os filmes individuais com NC (F2, F3 e F4) apresentam uma espessura superior ao PJ (F5) de aproximadamente 0,045 mm em média. Estes resultados, que diferem da literatura, estão possivelmente associados à preparação das suspensões. Fatores como: (i) concentração NCC e CMF; (ii) adição de derivados de celulose (CMC); e (iii) volume de suspensão utilizado, alteram as principais características dos filmes após secagem.

Como referido previamente, a concentração comum de CMF utilizada na preparação de suspensões para a área de conservação e restauro de documentos gráficos é 0,2 % (m/V), devido ao facto de as fibras de CMF serem de maiores dimensões. Uma vez que para o presente estudo,

a concentração foi alterada para 1% (p/p) de forma a ser comparável com a NCC (1% (p/p), a espessura final do filme seco irá ser superior a um filme preparado com uma concentração mais baixa e mesmo volume. Tal como se pode observar pela comparação dos filmes F2 e F3, com a mesma concentração de nano e micro celulose em suspensão, a CMF apresenta em média uma espessura superior à NCC.

Tabela 7 - Médias das medições de espessura (média \pm desvio padrão) dos filmes individuais (F1 a F5) e variação de espessura quando aplicado sobre papel (padrão – A e W)

		Espessura (mm)	
	Filmes	Δ após aplicação sobre A (esp. A = ~ 0,117 mm)	Δ após aplicação sobre W (esp. W = ~ 0,180 mm)
F1 (CMC)	0,071 \pm 0,003	n/c	n/c
F2 (CMC + NCC)	0,076 \pm 0,005	0,063	0,073
F3 (CMC + CMF)	0,085 \pm 0,004	0,095	0,057
F4 (CMC + NCC + CMF)	0,099 \pm 0,004	0,073	0,059
F5 (PJ)	0,038 \pm 0,002	0,037	0,022

n/c: não calculado devido à heterogeneidade e distribuição do filme após secagem.

A forma e peso molecular do CMC juntamente com as interações com a nano e micro celulose também afetam as propriedades físicas finais da matriz dos filmes [29]. Estes fatores podem resultar numa estrutura mais compacta e quando aderidos sobre os suportes em papel, devido à sua reduzida maleabilidade e rigidez, criam forças de tensão nas margens do filme aplicado e posteriormente pequenas ondulações no papel.

Outro aspeto que influencia os filmes após secagem é o volume de suspensão colocada nos moldes. De forma a apenas testar a influência do volume na espessura final, foram preparados à parte filmes com volume inicial de 2 ml. Os mesmos resultaram em filmes mais finos e maleáveis (F2 (3ml) apresenta uma espessura média de 0,076 \pm 0,005 mm e F2 (2ml) uma espessura média de 0,056 \pm 0,002 mm).

4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A técnica analítica FTIR-ATR, foi utilizada como técnica complementar para a análise de estruturas químicas, mais especificamente dos grupos funcionais e vibrações atribuídas aos compostos em estudo antes e depois de envelhecimento. A sua caracterização centrou-se na análise das nanocelulose (NCC e CMF), assim como também na observação de alterações significativas na estrutura química dos filmes individuais (F1-F4) após envelhecimento.

4.4.1. NCC e CMF

No que diz respeito à NCC e CMF, os seus espectros são muito semelhantes, sendo possível identificar as principais bandas características da estrutura da celulose (Figura 18). Estas consistem: a região de 3500 a 3200 cm^{-1} corresponde à distensão das ligações O-H e a 2902 cm^{-1} à distensão C-H. A banda a 1641 cm^{-1} encontra-se associada à absorção da água, podendo ser também atribuída à presença de hemicelulose. A cerca de 1429 cm^{-1} observa-se a deformação das ligações CH_2 e a 1368 cm^{-1} a deformação O-H [4, 60].

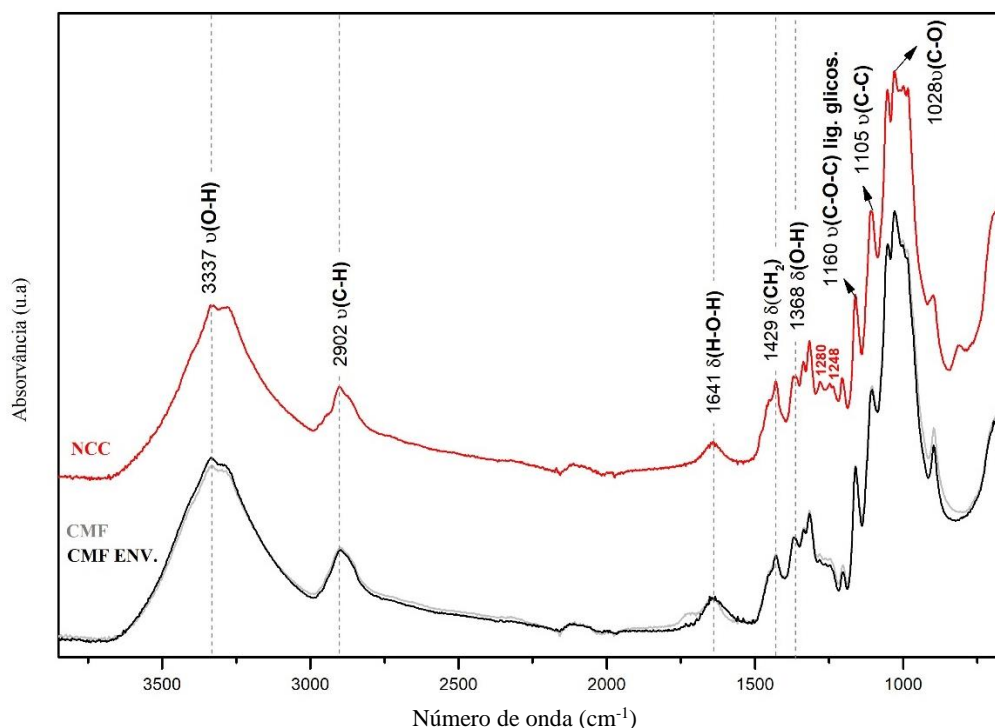


Figura 18 – Espectros de FTIR-ATR de um filme sólido com apenas NCC (vermelho) e um filme com apenas CMF (cinzento) antes e depois (preto) de envelhecimento acelerado. Não foi possível realizar teste de envelhecimento ao filme de NCC, devido a este ser muito quebradiço e não permitir a sua colocação na câmara (Figura 7).

A principal diferença identificada entre a NCC e CMF, encontra-se nas bandas a 1280 e 1248 cm^{-1} no caso da NCC. De acordo com a literatura, a banda a 1280 cm^{-1} , associada à deformação

C-H, é muito sensível e depende da cristalinidade da celulose. Deste modo, poderá ser justificada uma maior intensidade nesta região, devido à NCC ter uma estrutura mais cristalina do que a CMF [61]. Para além destas bandas, não se observam diferenças consideráveis entre a NCC (preparada com ácido sulfúrico) e a CMF, o que sugere que as principais características estruturais da celulose se mantêm com ambos os métodos de preparação, mecânico e químico.

4.4.2. Filmes de CMC e NC

Os espectros obtidos dos filmes (F1 a F4) apresentam muitas semelhanças entre si, dado que todas as amostras contêm materiais à base de celulose (Figura 19).

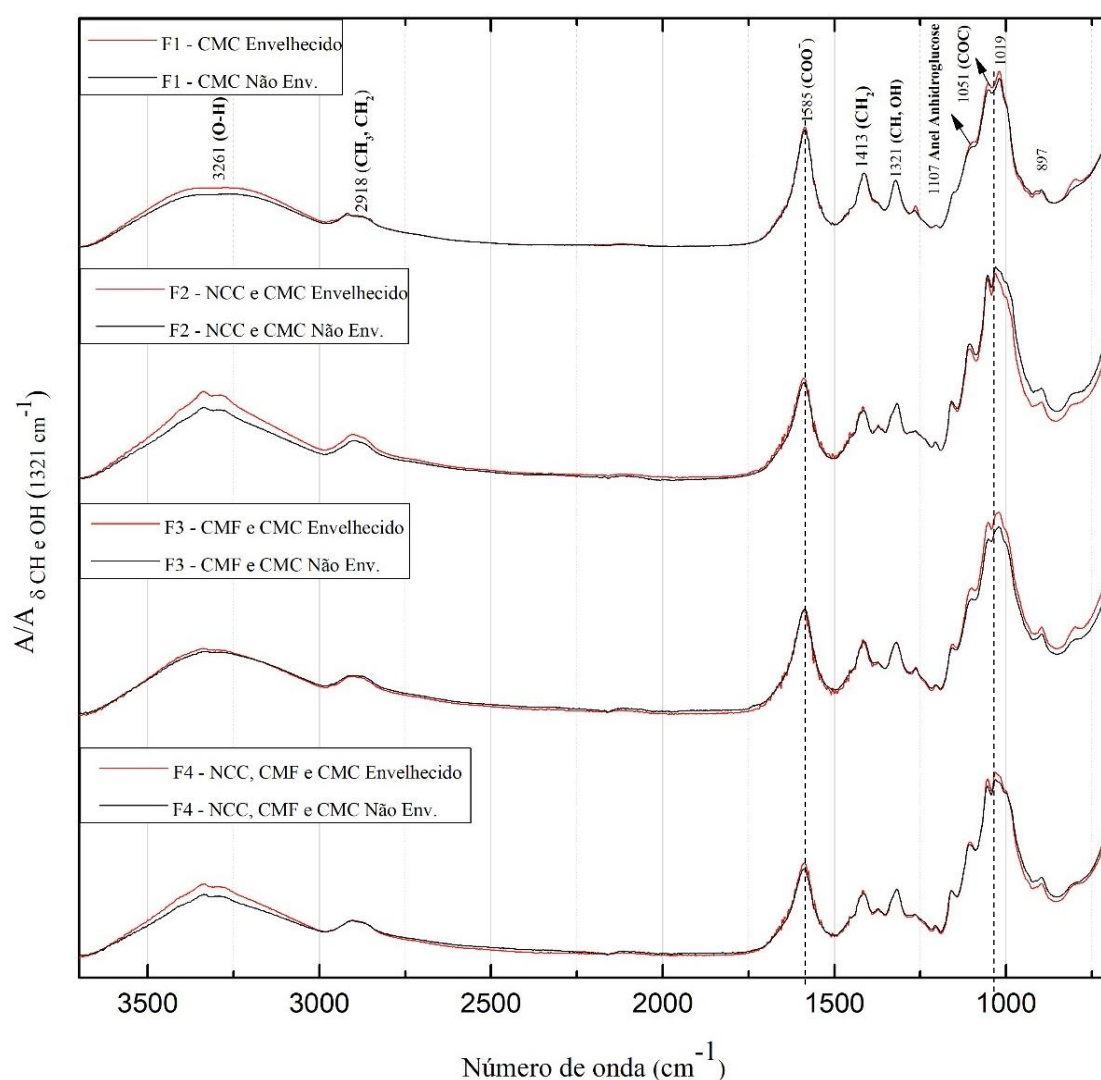


Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR normalizados das amostras de filmes de CMC (F1) e de CMC juntamente com nano e micro celulose (F2, F3, F4) antes e depois de envelhecimento.

Relativamente ao primeiro filme (F1), correspondente à CMC isolada, é possível identificar as suas principais bandas. Observam-se as bandas características na região dos 3500-3000 cm^{-1} atribuída à distensão do grupo O-H e a 2918 cm^{-1} corresponde à distensão C-H da celulose, assim como também a 1586 cm^{-1} a distensão assimétrica COO^- e a 1413 cm^{-1} a distensão simétrica COO^- [62].

Os filmes que contêm igualmente na sua composição NCC e CMF, apresentam sobreposições das bandas características da celulose com a CMC. A intensidade de absorção detetada na região de 3500-3000 cm^{-1} nos espectros após envelhecimento varia, o que impossibilita uma comparação fiável a nível de crescimento de algumas bandas em relação a outras.

De uma forma geral, embora as amostras tenham apresentado um amarelecimento considerável, com a análise de espectroscopia de IV, não foram observadas mudanças significativas a nível de estrutura que pudesse justificar essa alteração. É proposto por alguns autores que esta alteração de cor, com envelhecimento, pode estar possivelmente associada à formação de grupos carbonilo (que absorvem luz azul), e que podem surgir na celulose degradada por oxidação ou hidrólise ácida [46]. Contudo, estes grupos não podem ser diretamente associados à cor amarela uma vez que eles transmitem maioritariamente na região espectral UV. Não se observa a sua banda característica ($\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$) no espectro de IV, sendo que estes grupos cromóforos podem ser mais facilmente identificados por técnicas como espectroscopia de absorção de UV-Visível [63, 64].

4.5. Emissão de Raios-X induzido por partículas (μ -PIXE)

Recorreu-se à técnica analítica μ -PIXE para analisar a composição elementar da NC, dos filmes (F1 a F4) e os respetivos papéis de suporte, auxiliando principalmente o estudo da NCC preparada pela hidrólise com ácido sulfúrico.

Considerando que a presença de grupos sulfato na NCC poderá desenvolver processos de degradação durante o envelhecimento [65], um dos principais objetivos transpôs-se para o estudo de como o enxofre, considerado nocivo, pode afetar a estabilidade deste material ao longo do tempo. A partir da Tabela 8 é possível retirar os principais resultados obtidos em relação à concentração dos elementos inorgânicos identificados nas amostras, assumindo uma matriz orgânica de celulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Devido ao facto de a parte inorgânica das amostras representar uma pequena percentagem da totalidade das mesmas (entre 0,3 e 4%) os resultados serão comparativamente apresentados também em $\mu\text{g/g}$.

Tabela 8 - Resultados obtidos por μ -PIXE relativos às concentrações em $\mu\text{g/g}$ e percentagem (%) dos elementos detetados da parte inorgânica, tendo como base os principais elementos característicos de uma matriz celulósica ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Apresentam-se dois filmes com apenas NCC e CMF respetivamente e os filmes F1 a F5 antes e após envelhecimento.

		Concentração ($\mu\text{g/g}$)							Concentração (m/m) %		
		Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Na	Ca	P. Inorg.
NCC		108	31	39	-	4405	65	40	0,1	0,02	0,6
CMF		378	69	334	88	218	4423	221	0,1	0,09	0,7
F1 (CMC)	A/Env.	77	25	62	-	57	416	24	3,9	0,01	4,0
	Env.	74	31	48	-	34	221	163	3,0	0,01	3,0
F2 (NCC)	A/Env.	<LDD	<LDD	67	-	1605	126	18	2,5	0,01	2,7
	Env.	<LDD	19	57	-	1920	187	113	3,3	0,02	3,5
F3 (CMF)	A/Env.	89	19	90	57	113	186	44	3,0	0,05	3,1
	Env.	122	43	198	64	177	286	45	3,8	0,04	3,9
F4 (NCC+CMF)	A/Env.	85	44	125	28	957	138	31	2,8	0,03	3,0
	Env.	108	26	112	36	1019	147	86	2,7	0,03	2,9
F5 (PJ)	A/Env.	250	168	214	45	55	231	211	0,1	0,18	0,4
	Env.	270	140	223	52	52	151	149	<LDD	0,14	0,3

P. Inorg: Parte inorgânica total detetada por μ -PIXE

A/Env.: Antes de envelhecimento

Env.: Envelhecido

<LDD: Inferior ao limite de deteção

Como era esperado, antes de envelhecimento, o filme de NCC (F2) apresenta uma maior concentração de enxofre ($\sim 0,2\%$) em relação aos restantes, seguido pelo filme de NCC juntamente com CMF (F4) o qual apresenta uma concentração de aproximadamente metade ($\sim 0,1\%$). Este facto pode estar relacionado com a preparação do filme, dado que F4 foi preparado a partir de uma suspensão com metade da concentração de NCC. Uma maior percentagem de enxofre nestes filmes, é um possível indicador da presença de grupos sulfato ligados à NCC [66]. O sódio (Na) é o elemento que apresenta uma maior concentração nas amostras, sendo resultado da presença da CMC na composição das suspensões (representando cerca de 2 a 3% dos filmes). Os restantes elementos como Mg, Al, Si, P, Cl, K e Ca, segundo autores como Baxter *et al.* (1998) e Camarena-Tello *et al.* (2014), estão principalmente presentes na matéria inorgânica da biomassa, sendo recorrentemente encontrados em estruturas vegetais [67, 68]. Contudo, também os processos de produção da NC podem neste caso influenciar a constituição da parte inorgânica [65].

A análise dos dados após envelhecimento não revelou um aumento significativo de S nas amostras, nomeadamente nas amostras F2 e F4, tendo em consideração a concentração da parte

inorgânica da amostra detetada. Houve um aumento de S de cerca de 315 $\mu\text{g/g}$ no caso do filme de NCC (F2) e de 62 $\mu\text{g/g}$ no filme com ambas NC (F4), sendo necessário ter em consideração que esta técnica analítica tem um erro relativo de aproximadamente 2% para elementos majoritários, 5% para os minoritários e 10% para elementos traço.

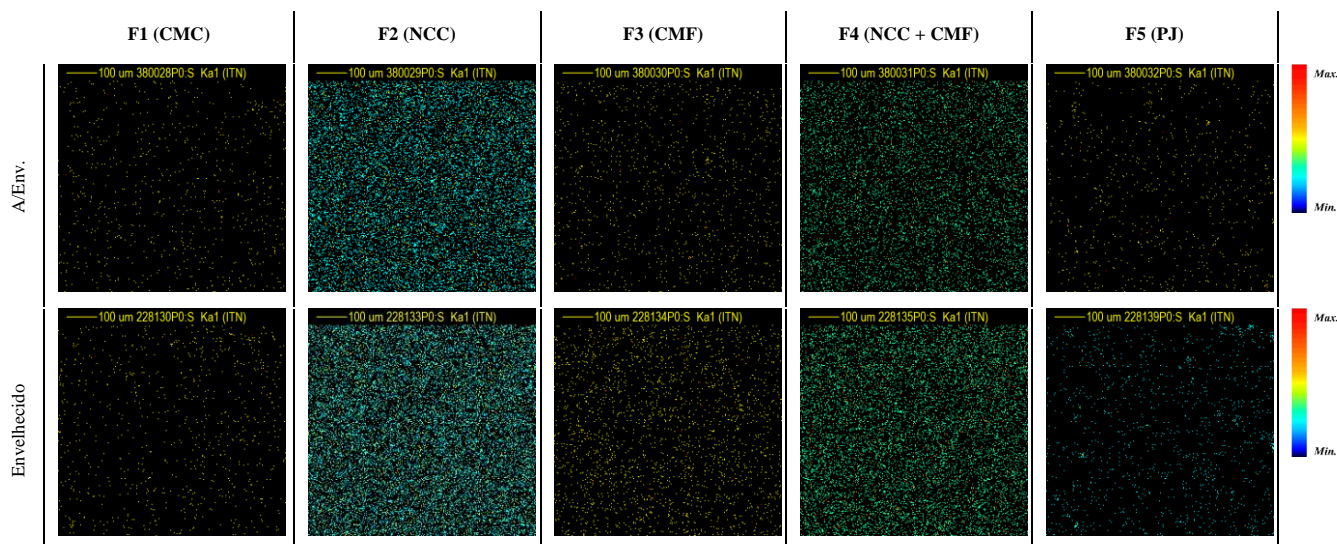


Figura 20 - Mapas de distribuição elemental do enxofre (S) dos filmes individuais incluindo o PJ (F5) antes e depois de envelhecimento.

É possível confirmar pela observação dos mapas de distribuição elemental do enxofre, que os filmes que continham na sua composição NCC apresentavam uma maior concentração de enxofre do que os restantes (Figura 20) sendo de uma forma geral, uma distribuição muito homogênea, não apresentando acumulações de S.

Os mapas elementares possibilitam também a observação da distribuição dos elementos detetados na superfície da amostra. Comparando dois filmes, um de com CMF (F3) e outro de PJ (F5), pode-se constatar pela Figura 21, a distribuição elemental do cálcio e do cloro (dois dos elementos que apresentavam uma maior concentração na maioria das amostras). O filme F3 apresenta uma distribuição homogênea em comparação com o PJ, que apresenta pequenas áreas (inferiores a 100 μm) com aglomerados enriquecidos com Ca, e menos homogeneidade noutras áreas de elementos como o Cl.

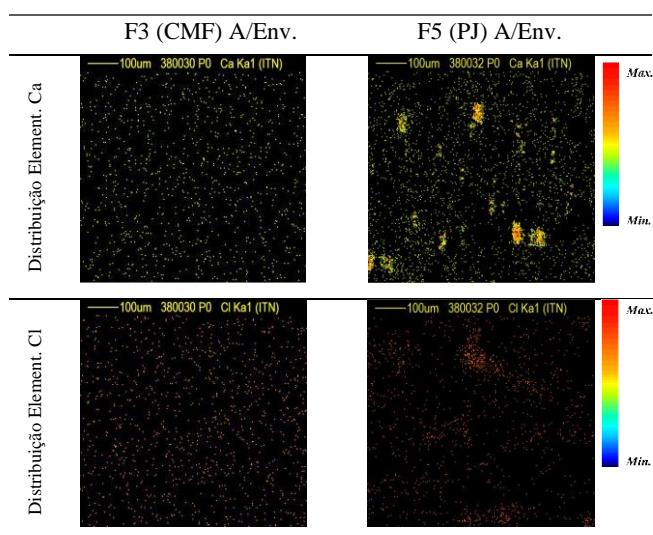


Figura 21 - Mapas de distribuição elemental dos elementos cálcio (Ca) e cloro (Cl) para as amostras F3 (CMF) e F5 (PJ).

4.6. Ensaios mecânicos de tração uniaxial

De forma a estudar as propriedades mecânicas das amostras depois do reforço com as suspensões de NC, estas foram sujeitas a ensaios de tração uniaxial. A aplicação das suspensões nos suportes deve possibilitar um aumento da sua resistência e integridade mecânica, no entanto é importante que não alterem significativamente a maleabilidade do material.

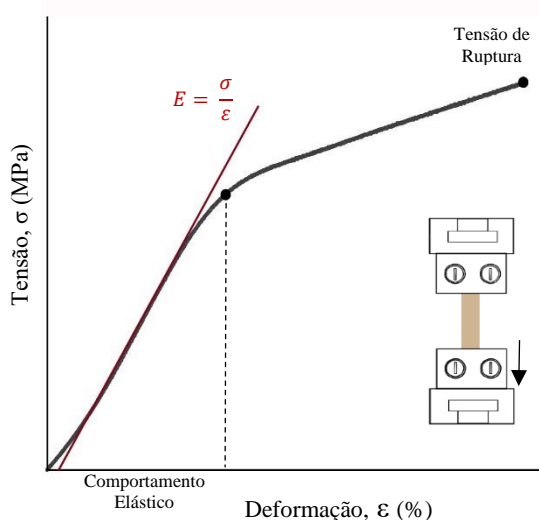


Figura 22 - Gráfico representativo Tensão-Deformação das amostras em estudo, identificando os principais parâmetros analisados: tensão de ruptura, deformação até ruptura e módulo de Young (E).

Para o presente trabalho foram analisados três parâmetros: a tensão e deformação até à rutura e o módulo de Young (E) (Figura 22). Quando maior for o valor de E mais resistente é o material à deformação [69].

O papel, por ser um material poroso contendo maioritariamente uma matriz anisotrópica, é influenciado por características associadas à sua composição fibrosa. Para que um papel apresente uma elevada resistência, é essencial que possua uma boa capacidade de ligação e resistência mecânica intrínseca nas suas fibras [70]. Cruzando esta informação com os dados obtidos é possível concluir que os resultados dependem não apenas

das características das fibras de cada suporte como também da sua interação superficial da matriz fibrosa com as suspensões aplicadas após secagem.

Ao observar a figura 23, cujos resultados de todos os filmes individuais (não aplicados sobre um suporte de papel) se encontram graficamente, comprova-se efetivamente que os filmes com CMC e NC, apresentam maior resistência à tração que as amostras de PJ.

Os filmes com NCC, aparentam maiores módulos de Young (F2 e F4). As nano partículas parecem conferir à matriz maior resistência à tração. Segundo Almeida *et al.* (2020), após exposição a uma temperatura de 150 °C (durante 20 min.), as propriedades mecânicas podem ser significativamente influenciadas pela presença de NCC. Um aumento de módulo de Young após envelhecimento pode assim estar relacionado com um processo de reticulação, que pode ocorrer pela formação de ligações covalentes entre as partículas de NCC [59].

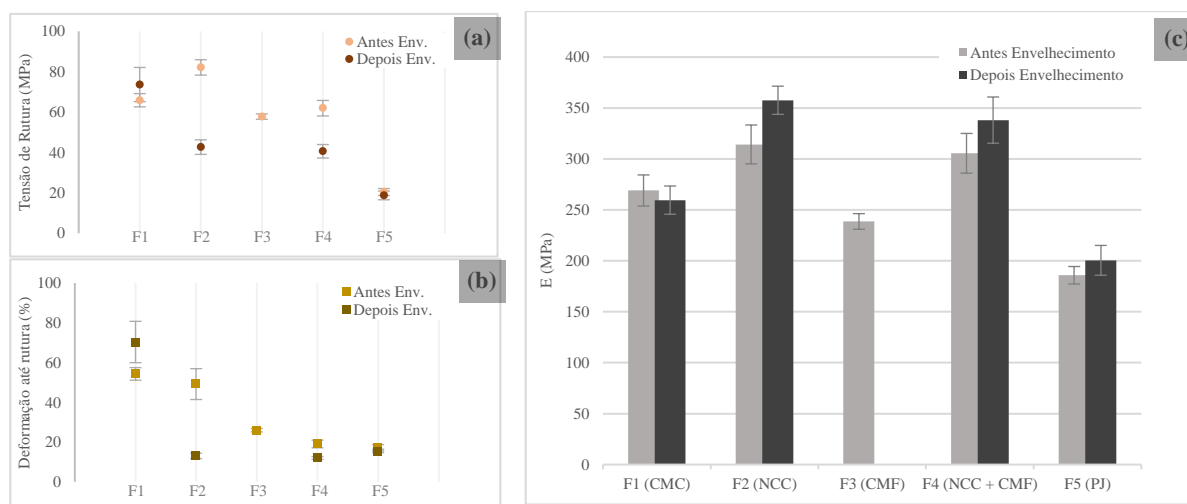


Figura 23 – Gráficos representativos dos parâmetros dos filmes individuais F1 a F5 (não aplicados sobre suporte de papel) antes e depois de envelhecimento: (a) tensão de ruptura (MPa), (b) Deformação até à ruptura (%), (c) Módulo de Young – E (MPa).

A realização dos ensaios de tração após envelhecimento apresentou valores de tensão de ruptura e deformação de ruptura inferiores, quando comparados com os valores obtidos para as amostras não envelhecidas, para a maioria das amostras, como era esperado (Figura 23, a e b). O módulo de Young não apresenta diferenças significativas após o tratamento de envelhecimento para os filmes F1, F4 e F5, uma vez que os valores antes e depois de envelhecimento se encontram dentro do erro (Figura 23, c)

Em relação aos suportes de papel que foram reforçados com CMC e NC estes foram analisados, apresentando-se de seguida os valores obtidos sobre o papel de filtro Whatman® (Figura 24) dado que o mesmo apresenta uma orientação aleatória das fibras e os seus resultados são menos irregulares (Anexo XI).

Da análise dos resultados, é possível constatar que o papel reforçado com as suspensões (WS1 a WS4) apresenta módulos de Young maiores, em 15-27% relativamente ao papel não tratado (W0). Facto este, também observado para os ensaios de tração realizados no papel do séc. XX (Anexo XI). Embora após envelhecimento ocorra uma ligeira diminuição da tensão de ruptura das amostras reforçadas com CMC e NC, esta alteração continua a ser superior ao valor original do papel sem reforço (W0).

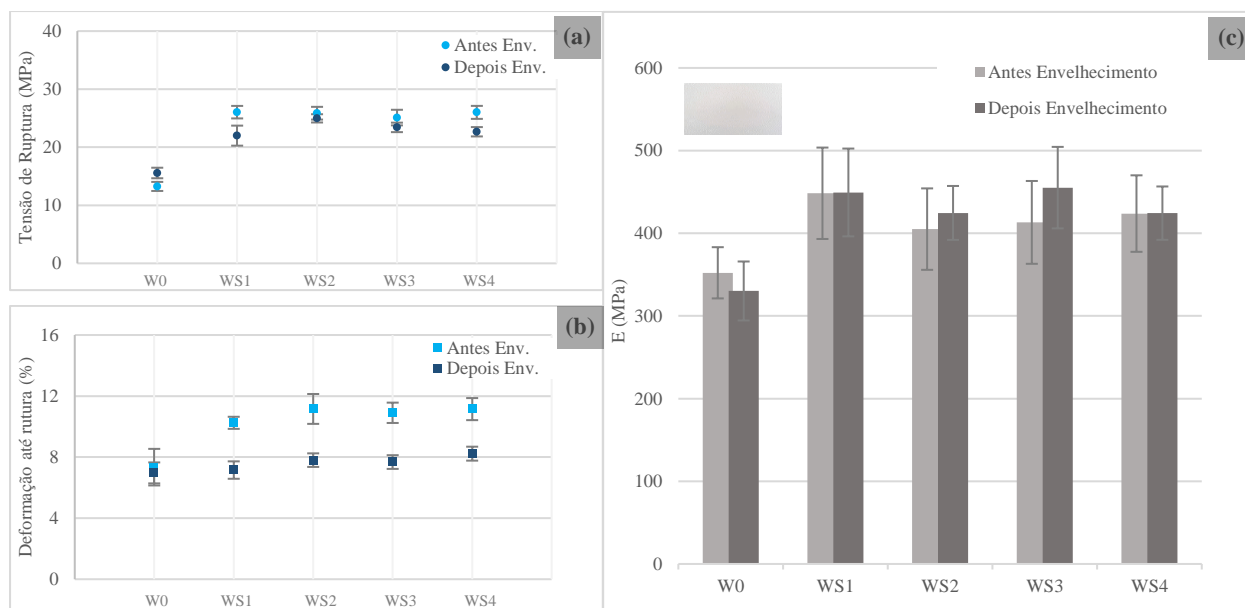


Figura 24 - Gráficos representativos dos parâmetros do papel de filtro Whatman® sem reforço (W0) e reforçado com as suspensões de CMC e NC (WS1 a WS4) antes e depois de envelhecimento: (a) tensão de rutura (MPa), (b) Deformação até à rutura (%), (c) Módulo de Young – E (MPa). Fotografia no canto superior esquerdo representa a amostra do suporte de papel de filtro Whatman®

Em relação ao módulo de Young, não se comprovam diferenças significativas antes e depois de envelhecimento uma vez que os valores obtidos em cada um dos casos, se encontram dentro do erro. Esta elevada variação do desvio padrão (entre 30,97 e 66,46), especialmente nos resultados do módulo de Young, pode ser justificado pelo processo de aplicação das suspensões, heterogeneidade das amostras. A aplicação das mesmas foi realizada manualmente, o que condiciona uma distribuição homogênea e, consequentemente, a resposta mecânica do material em determinadas regiões da amostra. Outro fator que pode condicionar é a humidade a que os ensaios mecânicos foram realizados, dado que o papel e a NC são materiais com elevada higroscopicidade, o que pode influenciar os resultados.

5. Conclusões principais e nova metodologia potencial

5.1. Considerações finais

O trabalho realizado na presente dissertação, centrou-se no estudo de algumas das principais propriedades da NCC e CMF, em contexto de consolidação e reforço de papel, tendo do mesmo resultado as seguintes principais conclusões:

- a) Os dois tipos de nanocelulose estudados apresentaram no geral boas propriedades óticas antes de envelhecimento, não só a nível das suspensões como dos filmes. Sendo transparentes, e no caso de aplicação sobre o papel da primeira metade do séc. XX, permitiram, uma leitura clara do texto. Em termos gerais, a CMF demonstrou melhores propriedades óticas e mecânicas quando comparada com a NCC. No caso da aplicação do PJ e em termos comparativos verificou-se que este condiciona mais a visualização do texto presente.
- b) Embora a adição de um adesivo (CMC) forneça maleabilidade aos filmes de NCC, não solucionou por completo a presença de iridescências, até porque foi observado um certo brilho nos filmes. A adição da CMC condicionou também os filmes de CMF, tornando-os um pouco mais rígidos e aumentando para quase o dobro a espessura dos filmes (filme com apenas CMF apresentava $0,043 \pm 0,002$ mm e filme de CMF juntamente com CMC apresentava $0,085 \pm 0,004$ mm).
- c) A realização de testes de envelhecimento permitiu constatar que os três materiais estudados (CMC, NCC e CMF) amarelecem consideravelmente depois de envelhecimento acelerado com temperatura e humidade relativa (variação de cor, ΔE , do papel de filtro Whatman[®] reforçado com suspensões é de aproximadamente 3,8 e no suporte de referência sem tratamento é 2,19). No caso da NCC esta alteração de cor pode estar associada à presença de grupos sulfato ou de compostos como a lenhina ou hemicelulose, cuja influência é um fator a explorar futuramente.
- d) Com técnicas complementares FTIR-ATR e μ -PIXE, não se observam diferenças significativas a nível estrutural e elementar das suspensões e filmes antes e depois de envelhecimento.

- e) Os ensaios de tração uniaxiais evidenciaram que os filmes apresentam, no geral, valores, de módulo de Young (E)(valores de E entre 238,69 MPa e 305,56 MPa) e de deformação e tensão à rutura (tensão entre 57,77 MPa e 82,12 MPa e deformação entre 19,02 % e 54,27 %), superiores relativamente aos valores obtidos para os o PJ (E de 185,84 MPa, tensão de 20,40MPa e deformação de 17,54%). O reforço dos papéis com as suspensões de CMC, NCC e CMF (S1 a S4) aumentou a sua resistência à tração, apresentando cerca de mais 15-27% de resistência à tração em comparação com o papel não reforçado, facto que pode ser influenciado pela presença da CMC.
- f) O método de fabrico das nanoceluloses é um importante fator a ter em consideração, uma vez que a presença de impurezas durante a produção ou até a adição de aditivos pode influenciar os resultados obtidos.

Embora ainda exista muito trabalho pela frente, a presente dissertação, juntamente com a literatura já existente, pode servir como ponto de partida para a realização de novos estudos que se foquem, não só em desenvolver a aplicação destes materiais, como também de outros. Apresenta-se assim um delineamento das bases para continuar a investigação destes materiais para a conservação e restauro de papel, também perspetivando a aplicação em outros tipos de documentos gráficos, como por exemplo, pergaminho ou papiro.

No presente estudo, não só foi possível estabelecer processos eficientes, como determinar também processos ineficientes e que não tem potencial de aplicabilidade para o reforço e consolidação de papel no contexto da sua conservação. Em seguida, encontram-se descritos os principais aspetos que, pelo seu potencial, podem vir a ser desenvolvidos em futuras investigações.

5.2. Nova metodologia potencial

Tendo em consideração os resultados obtidos com a presente dissertação, estão reunidas algumas condições para se estabelecer uma metodologia alternativa e que melhor se adapte à aplicação de NC para a conservação de papel. De forma a solucionar os principais problemas previamente descritos como as propriedades óticas (antes e após envelhecimento) e a espessura dos filmes, é fulcral ter em consideração fatores como: (i) processo de produção da NC; (ii) concentração utilizada; e (iii) adição de um adesivo (CMC).

A proposta de uma metodologia alternativa, que se encontra descrita, em mais detalhe, no Anexo XII, pretende solucionar algumas das questões colocadas anteriormente, centrando-se principalmente na CMF que apresentou melhores resultados, principalmente a nível de maleabilidade. Foi utilizada uma nova CMF, designada por CMF Celova[®], que deriva da polpa branqueada de conífera pelo método de *kraft*, feita maioritariamente por processos mecânicos. A mesma foi posteriormente preparada com concentrações e volumes inferiores, com e sem adesivo (CMC). Aquando da realização de novos testes de envelhecimento, uma das principais conclusões retiradas e que se pode observar na Figura 25, é de que a nova CMF Celova[®] não amareleceu após o teste de envelhecimento controlado. Foram também realizadas novas análises de colorimetria, medições de espessura e ensaios de tração uniaxial destas novas amostras e que se encontram descritos no Anexo XII.



Figura 25 – Amostras de filmes, antes e depois de envelhecimento, preparados a partir das suspensões S5 e S6 com CMF Celova[®] (Anexo XII) juntamente com um filme de CMF (polpa de eucalipto) previamente utilizada no desenvolvimento do trabalho.

De acordo com estes resultados, conclui-se assim que, possivelmente, não só a CMC, mas também o processo de produção da CMF, influenciam consideravelmente as propriedades óticas dos filmes depois de envelhecimento e que este tipo de NC poderá ser um material promissor para aplicar na conservação de papel.

6. Perspetivas para desenvolvimentos futuros

Dado que, o estudo de NC para a conservação de papel, é uma área recente e ainda pouco explorada, é importante continuar o trabalho de investigação destes materiais no contexto da conservação e restauro de documentos gráficos. É assim fundamental que, em futuras investigações sobre esta temática, sejam tidos em atenção certos aspetos, especificados de seguida, e os quais poderão ser vetores orientadores na definição de um novo *design* experimental.

Como possíveis desenvolvimentos refere-se, no caso da NCC e CMF, a realização de testes com diversas concentrações de suspensões assim como também a possível adição de outros derivados de celulose. Desta forma, aprofundar-se-ia a questão de como a adição de um composto às suspensões de NCC pode ser viável para eliminar as iridescências dos filmes, focando o fenómeno de auto-organização estrutural. Aconselha-se assim a exploração de novos consolidantes, como os já descritos no subcapítulo 2.1.3, comuns em conservação de papel, mas com diferentes propriedades.

Futuramente seria também interessante desenvolver um possível protocolo de remoção dos grupos sulfato da NCC de forma a produzir um produto de conservação, já que a presença dos mesmos pode catalisar fenómenos de deterioração da celulose.

Tendo em conta os resultados do presente trabalho e como previamente abordado, seria benéfico avançar com um estudo mais detalhado da CMF Celova® a nível de concentrações, possíveis misturas e a sua aplicabilidade em documentos gráficos, desenvolvendo-se uma nova metodologia.

Por fim, existem outras técnicas de análise que poderão ser abordadas para a realização de um estudo mais rigoroso a nível das propriedades destes materiais, como por exemplo: microscopia eletrónica de varrimento (MEV) (caracterização morfológica à nano escala e análise da superfície das amostras); espectroscopia de absorção de UV-Visível; difração de raio-X (estudo do índice de cristalinidade) e novos testes de envelhecimento por foto degradação.

7. Referências

- [1] Ardelean, E., Asandei, D., Tanase, M., & Bobu, E. (2007). Study on Some Resizing and Consolidation Methods of Old Paper Support. *European Journal of Science and Technology*, 3(3), pp. 53–61
- [2] Area, M. C., & Cheradame, H. (2011). Paper aging and degradation: Recent findings and research methods. *BioResources*, 6(4), pp. 5307–5337.
- [3] Gardner, D. J., Oporto, G. S., Mills, R., & Samir, M. A. S. A. (2008). Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(5–6), pp. 545–567.
- [4] Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Chapter 2 – “Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose” In *Intech (Issue Open Science)*. pp. 45-68.
- [5] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), pp. 3941–3994.
- [6] Kucharska, K., Rybarczyk, P., Hołowacz, I., Łukajtis, R., Glinka, M., & Kamiński, M. (2018). Pretreatment of lignocellulosic materials as substrates for fermentation processes. *Molecules*, 23(11), pp. 1–32.
- [7] Baty, J. W., Maitland, C. L., Minter, W., Hubbe, M. A., & Jordan-Mowery, S. K. (2010). Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review. *BioResources*, 5(3), pp. 1955–2023.
- [8] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(22), pp. 3358–3393.
- [9] Lengowski, E. C., Bonfatti Júnior, E. A., Nishidate Kumode, M. M., Carneiro, M. E., & Satyanarayana, K. G. (2019). Nanocellulose in the paper making. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, 167, pp. 1027–1066.
- [10] Wegner, T., Skog, K. E., Ince, P. J., & Michler, C. J. (2010). Uses and desirable properties of wood in the 21st century. *Journal of Forestry*, 108(4), pp. 165–173.
- [11] Santos, S. M., Carbajo, J. M., & Villar, J. C. (2013). The effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production and properties from *gluconacetobacter sucrofermentans* CECT 7291 focused on its use in degraded paper restoration. *BioResources*, 8(3), pp. 3630–3645.
- [12] Santos, S. M., Carbajo, J. M., Quintana, E., Ibarra, D., Gomez, N., Ladero, M., Eugenio, M. E., & Villar, J. C. (2014). Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. *Carbohydrate Polymers*, 116, pp. 173–181.
- [13] Santos, S. M., Carbajo, J. M., Gómez, N., Quintana, E., Ladero, M., Sánchez, A., Chinga-Carrasco, G., & Villar, J. C. (2015a). Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration. Part I: application on model papers. *Journal of Materials Science*, 51(3), pp. 1541–1552.
- [14] Dreyfuss-Deseigne, R. (2017a). Nanocellulose Films in Art Conservation. *Journal of Paper Conservation*, 18(1), pp. 18–29.
- [15] Völkel, L., Ahn, K., Hähner, U., Gindl-Altmutter, W., & Potthast, A. (2017). Nano meets the sheet: Adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. *Heritage Science*, 5(23), pp. 1–17.
- [16] Gómez, Nuria, Santos, S. M., Carbajo, J. M., & Villar, J. C. (2017). Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration: Effect on visual appearance of printed paper. *BioResources*, 12(4), pp. 9130–9142.
- [17] Zervos, S., & Alexopoulou, I. (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22(5), pp. 2859–2897.
- [18] Rychly, J., & Strlic, M. (2005). “Degradation and ageing of polymers” in *Ageing and stabilisation of paper*. M. Strlic & J. Kolar (Eds.) National and University Library. Ljubljana, Slovenia. pp. 9-22.

- [19] Casanova, C., & Pinheiro, A. C. (2020). Portuguese Archives and Libraries : a Century of Preservation and Conservation Practices for the Control of Biodeterioration. *Conservar Patrimônio*.
- [20] Smith, C., Bertalan, S., Dwan, A., English, J., Nicholson, C., Albro, S. R., Schenck, K., Stiber, L., & Wagner, S. (1989). Chap. 46 “Adhesives” in *Book & Paper Conservation Catalog* (6th edition). pp. 21-38.
- [21] Viñas, S. M. (2010). “Operaciones de alisado e Reparacion de desganos reintegraciones” in *La restauración del papel*. Juan de Tena (Eds.) Editorial Tecnos. Espanha. pp. 155-194.
- [22] Strnadová, J., & Ďurovič, M. (1994). The Cellulose Ethers in Paper Conservation. *Restaurator*, 15(4), pp. 220–241.
- [23] Ardelean, E., Bobu, E., Niculescu, G., & Groza, C. (2011). Effects of different consolidation additives on ageing behaviour of archived document paper. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1–2), pp. 97–103.
- [24] Horie, V. (2010). *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Elsevier Ltd. pp. 56, 206-220.
- [25] Feller, R., & Wilt, M. (1990). Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. In *Research in Conservation* (Volume 3). J.Paul Getty Trist. The Getty Conservation Institute. USA pp. 3-36
- [26] Casanova, M. C. L. (2011). De artífice a cientista: Evolução da Conservação e do estatuto profissional do conservador- restaurador de documentos gráficos no AHU (1926-2006). p. 177, 408.
- [27] Seki, M., Sonoda, N., Morita, T., & Okayama, T. (2005). A new technique for strengthening book papers PI using cellulose derivatives. *Restaurator*, 26(4), pp. 239–249.
- [28] Suryawanshi, D. G., Sinha, P. M., & Nair, M. V. (1996). Evaluation of Adhesives and Supporting Materials for the Process of Lamination of Old Documents. *Restaurator*, 17(4), pp. 229–237.
- [29] Borges, I. (2017). Principais adesivos utilizados em conservação e restauro de papel: estabilidade química e biorecetividade a fungos. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, Mestrado em Conservação e Restauro. pp. 21-23, 26.
- [30] Kim, J. H., Shim, B. S., Kim, H. S., Lee, Y. J., Min, S. K., Jang, D., Abas, Z., & Kim, J. (2015). Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 2(2), pp. 197–213.
- [31] Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17(3), pp. 459–494.
- [32] Nechyporchuk, O., Kolman, K., Bridarolli, A., Odlyha, M., Bozec, L., Oriola, M., Campo-Francés, G., Persson, M., Holmberg, K., & Bordes, R. (2018). On the potential of using nanocellulose for consolidation of painting canvases. *Carbohydrate Polymers*, 194, pp. 161–169.
- [33] Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, pp. 2–25.
- [34] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(24), pp. 5438–5466.
- [35] Syverud, K., & Stenius, P. (2009). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16(1), pp. 75–85.
- [36] Filipe, T., Nunes, G., Jorge, P., Ferreira, T., Pere, D., & Pujol, M. (2014). *Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose*. Universidade de Coimbra.

- [37] Zheng, D., Zhang, Y., Guo, Y., & Yue, J. (2019). Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglas Regia* L.) Shell Agricultural Waste. *Polymers*, 11(1130), p.14.
- [38] Ehmann, H. M. A., Mohan, T., Koshanskaya, M., Scheicher, S., Breitwieser, D., Ribitsch, V., Stana-Kleinschek, K., & Spirk, S. (2014). Design of anticoagulant surfaces based on cellulose nanocrystals. *Chemical Communications*, 50(86).
- [39] Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications. *Chem. Rev.*, 110, pp. 3479–3500.
- [40] Nakato, T., & Miyamoto, N. (2009). Liquid crystalline behavior and related properties of colloidal systems of inorganic oxide nanosheets. *Materials*, 2(4), pp. 1734–1761.
- [41] Braga, C. S. N. (2015). Produção de fibras de base renovável pela técnica de electrospinning. Universidade do Minho, Escola de Engenharia. Universidade do Minho - Escola de Engenharia. pp. 7-19.
- [42] Prasanth, R., Nageswaran, S., Thakur, V. K., & Ahn, J. H. (2015). Electrospinning of Cellulose: Process and Applications. *Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications*, pp. 311–340.
- [43] Christa Hofmann, M. V., Paul Garside, V. D., Valentine Dubard, I. B., & Hofmann, C. (2016). Experience and Evidence. ICOM-CC Graphic Documents Working Group Interim Meeting. France. pp.14-15
- [44] Camargos, C. H. M. (2016). Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel. Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Ciências Exatas. pp. 8-24.
- [45] Knauf, D. E. (2019). Tip : Producing Nanocellulose Films for Repairs on Transparent Paper. pp. 1-7.
- [46] Santos, S. M., Carbajo, J. M., Gómez, N., Quintana, E., Ladero, M., Sánchez, A., Chinga-Carrasco, G., & Villar, J. C. (2015b). Use of bacterial cellulose in degraded paper restoration. Part II: application on real samples. *Journal of Materials Science*, 51(3), pp. 1553–1561.
- [47] Dreyfuss-Deseigne, R. (2017b). A New Mending Material: Nanocellulose Film. *Journal of Paper Conservation*, 18(1), pp. 36–37.
- [48] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), pp. 735–764.
- [49] Sequeira, S. (2004). Estudo das desacidificação não aquosa de papel com nano-partículas de Ca(OH)_2 . Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, Mestrado em Conservação e Restauro. pp. 100-138.
- [50] Back to Basics Part 1: A Guide to Types of Whatman Filter Paper Grades. (n.d.). [Acedido em: Julho 2020] Disponível em: <<https://www.cytivalifesciences.com/en/us/solutions/lab-filtration/knowledge-center/a-guide-to-whatman-filter-paper-grades>>.
- [51] TAPPI. (2007). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. [Acedido em: Agosto 2020] Disponível em:< <https://www.tappi.org/content/sarg/t211.pdf>>
- [52] Bansa, H. (2002). Accelerated ageing of paper: Some ideas on its practical benefit. *Restaurator*, 23(2), pp. 106–117.
- [53] Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphics and Vision*, pp. 1–28.
- [54] Johnston-Feller, R. (2001). “Colorimetry” in *Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures. Tools for Conservation*. Tevvy Ball (Eds.) The J.Paul Getty Trust. USA. pp. 15-56.

- [55] Bussotti, L., Carboncini, M. P., Castellucci, E., Giuntini, L., & Mand, P. A. (1997). Identification of pigments in a fourteenth-century miniature by combined micro-Raman and PIXE spectroscopic techniques. *Studies in Conservation*, 42(2), pp. 83–92.
- [56] Corregidor, V., Alves, L. C., Rodrigues, P. A., Vilarigues, M., & Silva, R. C. (2011). The External Ion Beam Facility in Portugal for Studying Cultural Heritage. *E-Conservation Online*, 22, pp. 40–52.
- [57] Campbell, J. L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnick, P., & Maxwell, J. A. (2010). The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 268(20), pp. 3356–3363.
- [58] Šmit, Ž. (2013). “Ion-beam analysis methods” in *Modern Methods for Analyzing Archaeological and Historical Glass (Volume 1)*. Koen Janssens (Eds.). Wiley: John Wiley & Sons. pp. 155–184.
- [59] Almeida, A. P. C., Oliveira, J., Fernandes, S. N., Godinho, M. H., & Canejo, J. P. (2020). All-cellulose composite membranes for oil microdroplet collection. *Cellulose*, 27(8), pp. 4665–4677.
- [60] Proniewicz, L. M., Paluszkiwicz, C., Wesełucha-Birczyńska, A., Majcherczyk, H., Barański, A., & Konieczna, A. (2001). FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596(1–3), pp. 163–169.
- [61] Ilharco, L. M., Garcia, A. R., Lopes Da Silva, J., & Vieira Ferreira, L. F. (1997). Infrared approach to the study of adsorption on cellulose: Influence of cellulose crystallinity on the adsorption of benzophenone. *Langmuir*, 13(15), pp. 4126–4132.
- [62] Cuba-Chiem, L. T., Huynh, L., Ralston, J., & Beattie, D. A. (2008). In situ particle film ATR FTIR spectroscopy of carboxymethyl cellulose adsorption on talc: Binding mechanism, pH effects, and adsorption kinetics. *Langmuir*, 24(15), pp. 8036–8044.
- [63] Garside, P., & Wyeth, P. (2003). Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. *Studies in Conservation*, 48, pp. 269–275.
- [64] Łojewska, J., Miśkowicz, P., Łojewski, T., & Proniewicz, L. M. (2005). Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), pp. 512–520.
- [65] Damasio, R. (2015). Caracterização e aplicação de celulosas nanofibriladas (CNF) e nanocristalina (CNC). Universidade Federal de Viçosa. pp.32-33
- [66] Correia, C. A. (2015). Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose. Universidade de São Paulo. Pp.74-99.
- [67] Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W., & Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3), pp. 47–78.
- [68] Camarena-Tello, J. C., Rocha-Guzmán, N. E., Gallegos-Infante, J. A., González-Laredo, R. F., Pedraza-Bucio, F. E., López-Albarrán, P., Herrera-Bucio, R., & Rutiaga-Quinones, J. G. (2015). Chemical composition of biomass generated in the guava tree pruning. *EXCLI Journal*, 14, pp. 204–212.
- [69] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2010). *Materials science and engineering: An introduction (8th edition)*. Materials & Design, pp. 156–161.
- [70] Karlsson, H. (2007). Some aspects on strength properties in paper composed of different pulps. In *Karlstad University*. pp. 3-30.
- [71] Keyes, K. M. (1976). A Manual method of paper pulp application in the conservation of works of art on paper. *The Paper Conservator*, 1(1), pp. 33–34.
- [72] Casanova, C. (1989). The Conservation of an 18th Century Portuguese Book – Consagrations of the Basilica of the Royal Convent of Mafra. MSc these, Camberwell College of Arts, London University.

- [73] Bansa, H., & Ishii, R. (1997). The Effect of Different Strengthening Methods on Different Kinds of Paper. *Restaurador*, 18, pp. 51–72.
- [74] Proniewicz, L. M., Paluszkiewicz, C., Weselucha-Birczyńska, A., Barański, A., & Dutka, D. (2002). FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper. *Journal of Molecular Structure*, 614(1–3), pp. 345–353.
- [75] Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M. M., Azusa, Y., & Heidari, A. H. (2013). Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*, 43(1), pp. 732–737.
- [76] Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., & Rachtanapun, P. (2011). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, 5(1), p. 6.

Anexos

Anexo I – Técnicas e materiais de consolidação/reforço tradicionalmente aplicadas para a conservação e restauro de papel.

Como referido no subcapítulo 2.1., os métodos de tratamento de consolidação e reforço mais comuns consistem na aplicação de papel japonês (PJ). No entanto consoante o estado de conservação do artefacto em papel, outros métodos e materiais podem ser aplicados, como por exemplo polpa de papel (PP).

No caso da consolidação com PP, a mesma tem sido mais utilizada em documentos com lacunas preenchendo as mesmas com PP preparada a partir de PJ ou fibras de algodão e linho ou polpa de madeira industrial purificada. A técnica de preenchimento com PP pode ser feita manualmente sobre uma mesa de luz (se o restauro for de pequenas dimensões); ou mecanicamente utilizando um equipamento mecânico designado *leafcasting machine* que permite obter bons resultados ao preencher com facilidade e eficácia as lacunas com PP [17, 71].

A nível de eficácia, autores como Camargos (2016), referem que este método tradicional para uma reintegração de áreas fragilizadas ou em falta, não apresenta durabilidade e estabilidade a longo prazo [44]. Porém, outros autores apresentam a aplicação manual de PP como um método muito eficaz, controlável e inócuo, sobretudo para folhas de papel em livros com inúmeras lacunas causadas por insetos e demonstram a sua estabilidade a longo prazo em restauros com mais de 30 anos (Figura I.1) [72].

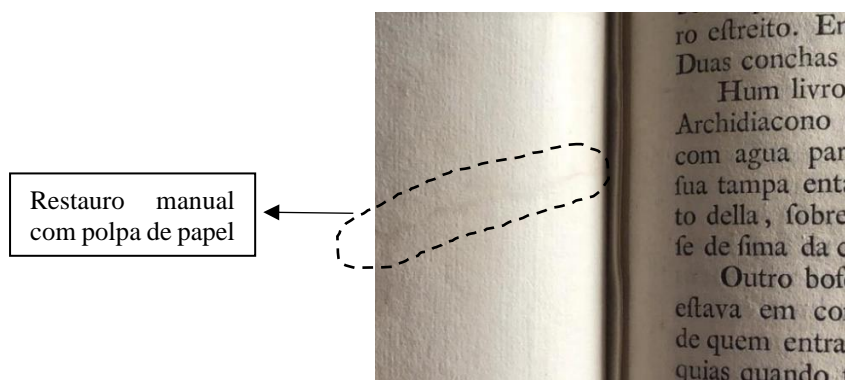
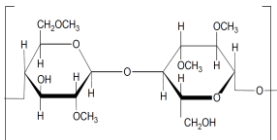
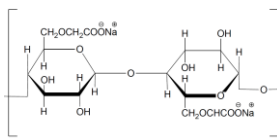
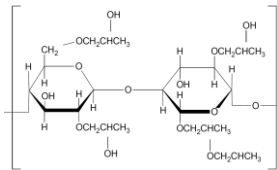
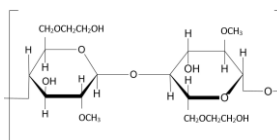


Figura I. 1 – Restauro manual com polpa de papel no livro “Consagração da Basílica do Real Convento de Mafra” realizado numa pequena lacuna na década de 1980 [72].

Relativamente a métodos de tratamento de reforço integral, uma das abordagens mais comuns em que são utilizados esses materiais, é a designada laminação manual e mecânica, também chamada a frio e a quente. Esta consiste num método de fortalecimento, usado especialmente em casos extremos de desintegração e deterioração de papel que necessitam de consolidação urgente. Na década de 1930, William Barrow usou o processo de laminação manual onde, na sequência do método inicialmente introduzido por Franz Ehrle no final do século XIX, baseou o seu novo método com a prensa a quente, na experiência de aplicação de acetato de celulose, que estavam a ler levados a cabo nos arquivos nacionais americanos [26].

Segundo Viñas (2010) a laminação consiste em aderir ao documento fragilizado, material de reforço que permita a sua manipulação [21]. Na laminação manual podem usar-se adesivos naturais, como a cola de amido, ou os derivados de celulose e suportes como o PJ fino; na laminação mecânica usam-se adesivos sintéticos termo-fusíveis que aderem ao documento através de calor, sendo o documento ensanduichado entre duas folhas JP fino ou outro material sintético, impregnados com o adesivo termo-fusível [17, 26]. Embora seja um método de restauro recorrente, muito usado sobretudo nas últimas décadas do século XX, este processo pode ter consequências indesejáveis, desenvolvendo um aumento significativo da espessura do papel [73]. Além disso, cria opacidade, dificultando a legibilidade e planifica o documento, alterando frequentemente as suas dimensões originais e a aparência dos documentos, em termos de superfície e volume. A verdade é que para a conservação e restauro de casos em que se observa a extrema fragilidade do papel, além da laminação, só temos o recurso ao reforço integral de um dos lados, que reduz estes efeitos negativos a um dos lados do documento, mas não os evita na totalidade.

Tabela I. 1 – Principais propriedades dos éteres de celulose mais utilizados na área de conservação e restauro de papel

	Estrutura	Substituinte	Solubilidade	Concentrações comuns	pH	Grau de substituição	Tensão até rutura (MPa) *	Deformação até rutura (%) *	Tg (°C)	n _D do filme
MC		-CH ₃	Água [24][22] Solventes orgânicos [24]	1% [20] 1-4% [21]	6,5-7,5 [20]	1,5-2,4 [22] 1,3-2,6 [20] 1,8 [24]	69 [24]	12 [24]	140[24]	1,49 [24]
CMC		-CH ₂ COO ⁻ Na ⁺	Água [24][22] Solventes orgânicos [24]	2% [20] 1-4% [21]	7,5 [20]	0,5-1,2 [22] 0,4-1,2 [20]	90 [24]	14 [24]	-	1,515 [24]
HPC		-C ₃ H ₇ OH	Água (< 40°C) ou solventes polares [24][20]	1-4% [21]	5-8,5 [20]	-	14 [24]	50 [24]	130 [20]	1,56 [24]
MHEC		-CH ₃ -C ₂ H ₄ OH	Água quente e fria (insolúvel em água com T>70°C) [20]	1-4% [21]	4,5 0-5,2 0 [22]	1,25 [24]	-	-	-	-

Estruturas adaptadas de: [20, 25]

* T= 25°C e HR= 50%

Anexo II – Design experimental: Amostras

Tabela II. 2 – Amostras de filmes utilizadas para o design experimental (F1-F4).


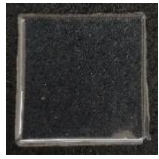
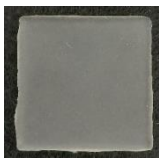

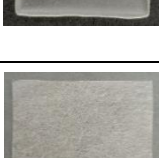

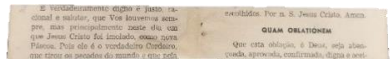
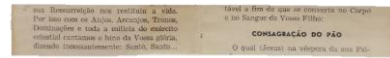

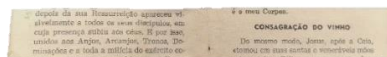







ID	Amostra	Tipologia	Dimensões (mm ²)	Espessura (mm)
F1		Carboximetilcelulose de sódio (CMC)	28 x 28	0,071±0,003
F2		Nanocelulose Cristalina (NCC) + Carboximetilcelulose de sódio (CMC)	28 x 28	0,076±0,005
F3		Celulose Microfibrilada (CMF) + Carboximetilcelulose de sódio (CMC)	28 x 28	0,085±0,004
F4		Nanocelulose Cristalina (NCC) + Celulose Microfibrilada (CMF) + Carboximetilcelulose de sódio (CMC)	28 x 28	0,099±0,004
F5		Papel Japonês	28 x 28	0,038±0,002

Tabela II. 3 - Amostras dos suportes de papel utilizadas para o design experimental: Papel do séc XX (A) reforçado com suspensões (AS1-AS4) e com filmes (AF1-AF5). Papel de filtro Whatman (W) reforçado com suspensões (WS1-WS4) e com filmes (WF1-WF5).

ID	Amostra	Tipologia	Dimens. (mm ²)	Espess. zona filme (mm)
A0		Documento séc.XX	191 x 25	0,117 (s/filme)
AS1 e AF1		Documento séc.XX + CMC	191 x 25	0,212
AS2 e AF2		Documento séc.XX + CMC + NCC	191 x 25	0,185

AS3 e AF3		Documento séc.XX	191 x 25	0,208
		+ CMC + CMF		
AS4 e AF4		Documento séc.XX	191 x 25	0,182
		+ CMC + CMF + NCC		
AF5		Documento séc.XX	191 x 25	0,148
		+ CMC + Papel Japonês		
W0		Papel de Filtro Whatman®	191 x 25	0,180 (s/filme)
WS1 e WF1		Papel de Filtro	191 x 25	-
		+ CMC		
WS2 e WF2		Papel de Filtro	191 x 25	0,243
		+ CMC + NCC		
WS3 e WF3		Papel de Filtro	191 x 25	0,224
		+ CMC + CMF		
WS4 e WF3		Papel de Filtro	191 x 25	0,223
		+ CMC + CMF + NCC		
WF5		Papel de Filtro	191 x 25	0,181
		+ CMC + Papel Japonês		

A: Papel do séc. XX

W: Papel de filtro Whatman®

S: Suspensões

F: Filmes

s/filmes: sem filme

Anexo III - Caracterização material

a) Microscopia ótica (MO)

CMF de eucalipto

Foi possível observar com microscopia ótica, a matriz de um filme de CMF de eucalipto (0,5 % (p/p)) confirmando-se uma matriz compacta com fibras de dimensões até alguns micrómetros (Figura III.1 e III.2).

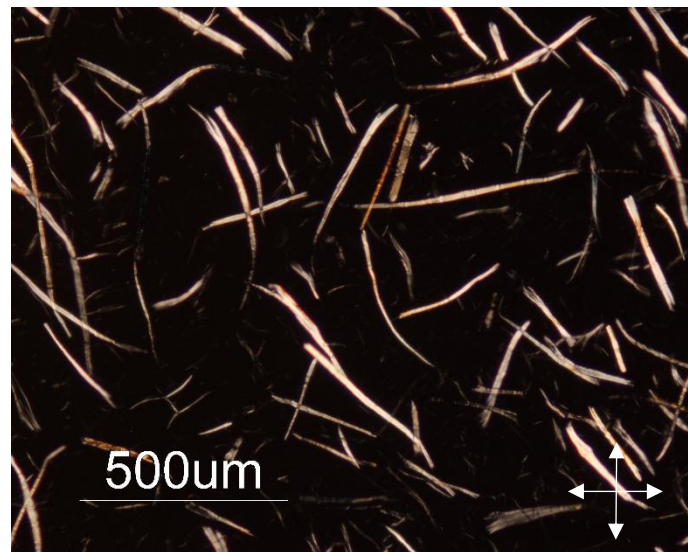


Figura III.1 – Imagem de MO das fibras da suspensão com CMF (S3): polarizadores cruzados

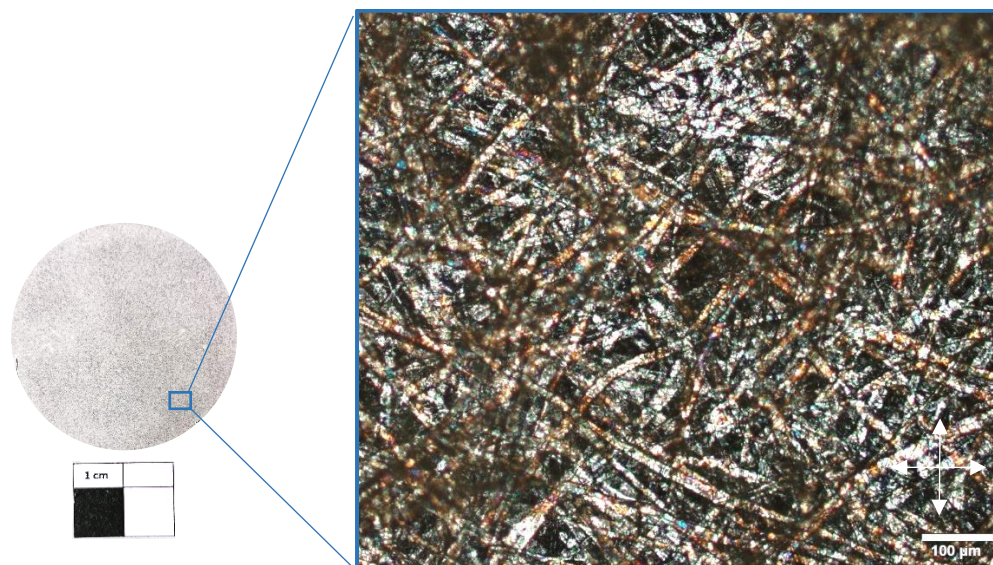


Figura III.2 - Imagem de MO de um filme de CMF isolada: polarizadores cruzados

Filmes de NC e CMC

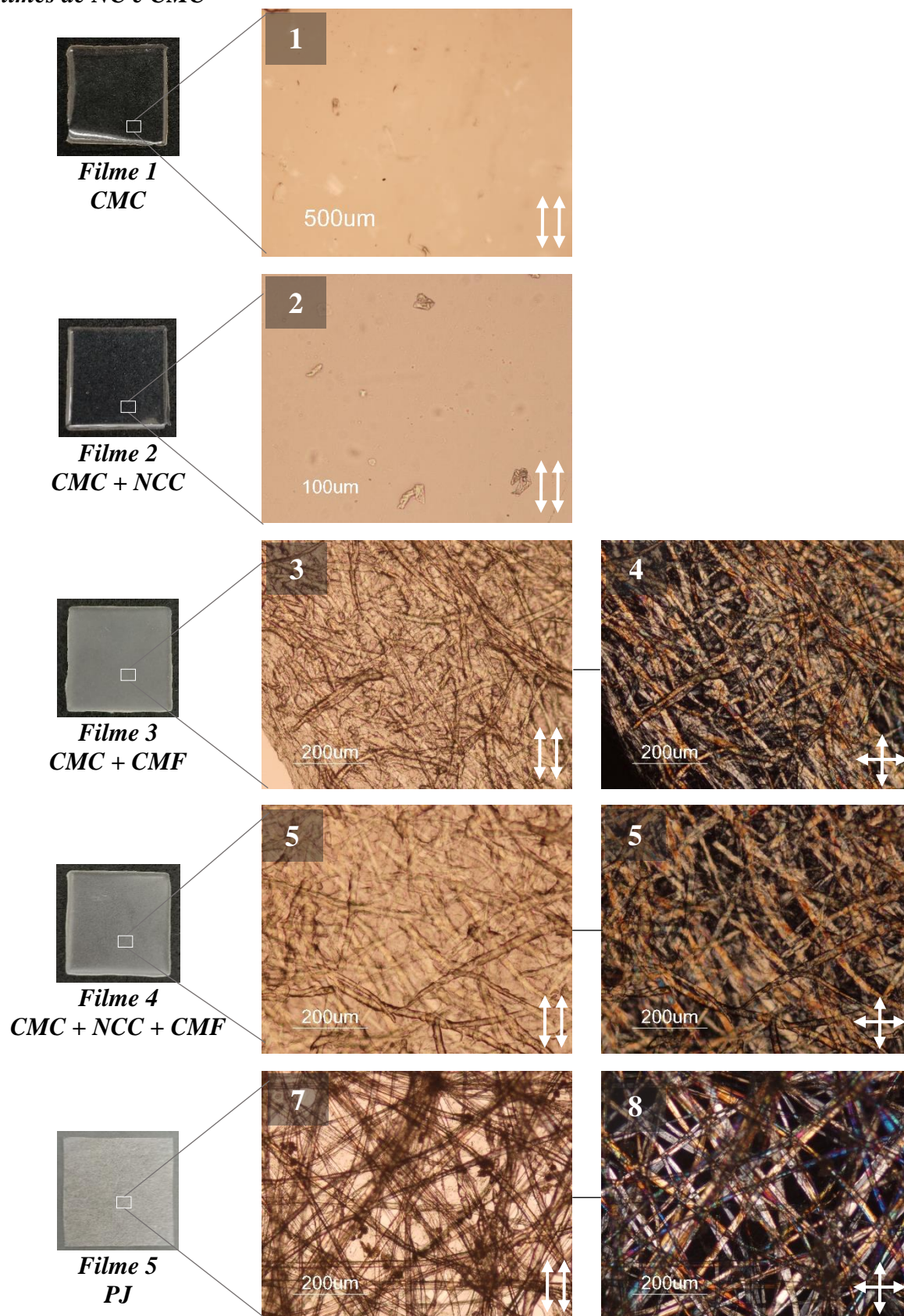


Figura III.3 - Imagens de MO das amostras de filmes (F1-F5) antes de envelhecimento: (1)(2)(3)(5)(7) polarizadores paralelos dos filmes F1 a F5 respetivamente; (4)(5)(8) polarizadores cruzados dos filmes F3 a F5 respetivamente

Anexo IV - Caracterização dos papéis de suporte (A e W)

Papel Séc. XX (A) e Papel de Filtro Whatman® (W)

A caracterização dos substratos passou pela realização de: observação das fibras por MO, testes microquímicos, colorimetria, medições de pH, medições de espessura; análises de FTIR-ATR e μ -PIXE.

a) Observação das fibras por MO

A análise das fibras no papel do século XX, permitiu observar um canal oco longitudinal e pontuações aureoladas – características de traqueídeos (células das resinosas) (Figura IV.1) [49].

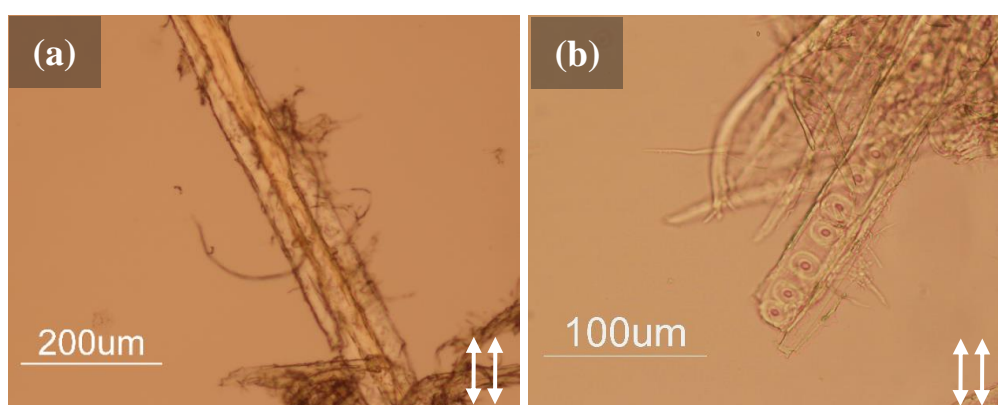


Figura IV. 1 - Imagens de fibras do papel do século XX obtida por MO, modo de transmissão (a) polarizadores paralelos (ampliação 100x); (b) polarizadores paralelos (ampliação 200x)

Relativamente ao papel de filtro Whatman®, observam-se fibras com algumas torções que podem ser características da planta de algodão [49].

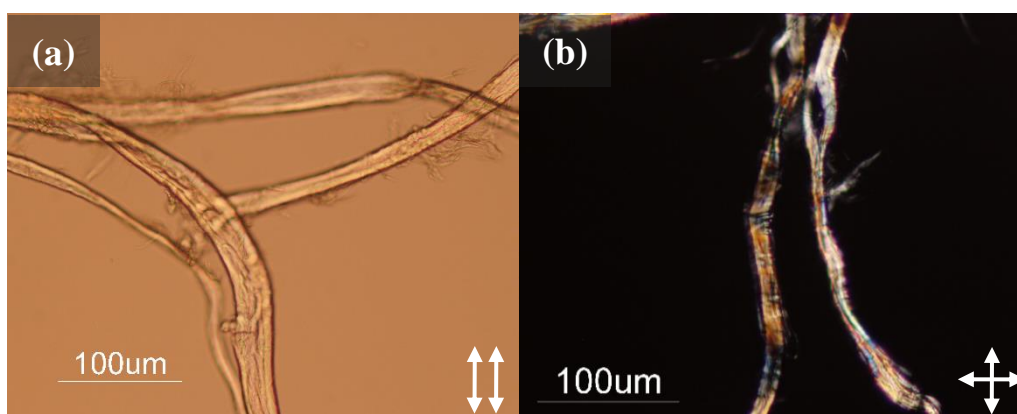


Figura IV. 2 - Imagens de fibras do papel de filtro Whatman® obtida por MO, modo de transmissão (a) polarizadores paralelos (ampliação 200x); (b) polarizadores cruzados (ampliação 200x).

b) Testes microquímicos

Foram realizados testes microquímicos de forma a identificar a presença ou ausência de alguns dos principais componentes presentes na pasta de papel, que podem estar relacionados com os diversos processos de produção do mesmo. Estes consistiram na identificação de lenhina (solução de fluoroglucinol), deteção de amido (reagente de lugol), deteção de sais de alumínio (testes de aluminon).

Tabela IV. 1 – Resultados dos testes microquímicos aos suportes de papel.

Reagente	Objetivo	Papel	Resultado
Fluoroglucinol	Deteção de lenhina (cor carmim)	A0	Positivo
		W0	Negativo
Lugol	Deteção de amido (cor azul)	A0	Negativo
		W0	Negativo
Aluminon	Deteção de alumínio (cor rosa escuro)	A0	Negativo
		W0	Negativo



c) Colorimetria

Tabela IV. 2 – Resultados das medições de colorimetria dos suportes de papel.

		L*	a*	b*
A0	A/Env.	78,60 ± 0,19	6,75 ± 0,29	24,39 ± 0,30
	Env.	75,61 ± 0,02	7,75 ± 0,00	25,7 ± 0,00
W0	A/Env.	97,36 ± 0,03	0,18 ± 0,02	1,44 ± 0,02
	Env.	95,86 ± 0,13	0,18 ± 0,03	3,04 ± 0,23

d) Medições de pH

Tabela IV. 3 – Resultados das medições de pH dos suportes de papel

	Média pH
A0	5,0±0,2
W0	5,2±0,2

e) FTIR-ATR

De acordo com Proniewicz *et al.* (2002), o pico correspondente às vibrações do anel aromático-fenil da celulose a 1509 cm^{-1} , é o que sofre menos alterações durante o processo de envelhecimento da celulose [74]. Para ambos os suportes de papel, os espectros foram normalizados a 1509 cm^{-1} .

A região entre $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, é a principal zona utilizada para interpretação de alterações estruturais na celulose. Com o envelhecimento, a hidrólise das ligações glicosídicas pode forçar um rearranjo das ligações de hidrogénio. Este facto é evidenciado pelo aumento de intensidade da banda a aproximadamente 1425 cm^{-1} (correspondente à deformação H-C-H e O-C-H) e uma diminuição de intensidade a 1370 cm^{-1} e 1335 cm^{-1} (correspondente à deformação H-C-C e C-O-H respetivamente) [60]. Para além de se observarem estas alterações nos dois suportes de papel, apenas no papel do século XX, foi ainda possível observar um pico a 1730 cm^{-1} . É referido por Zheng *et al.* (2019), que este pico se encontra associado à presença de hemicelulose e lenhina [37].

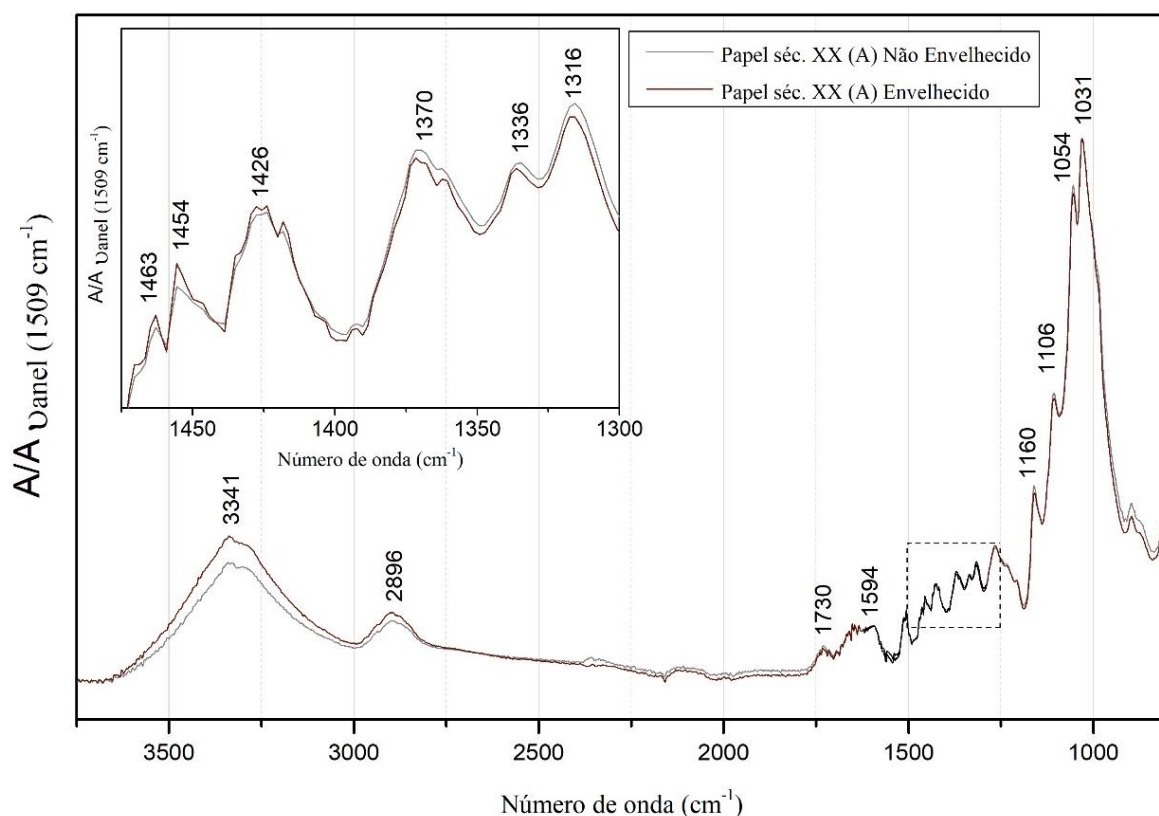


Figura IV. 3 - Espectros de IV do papel do século XX antes e depois de envelhecimento artificial (normalizados a 1509 cm^{-1}).

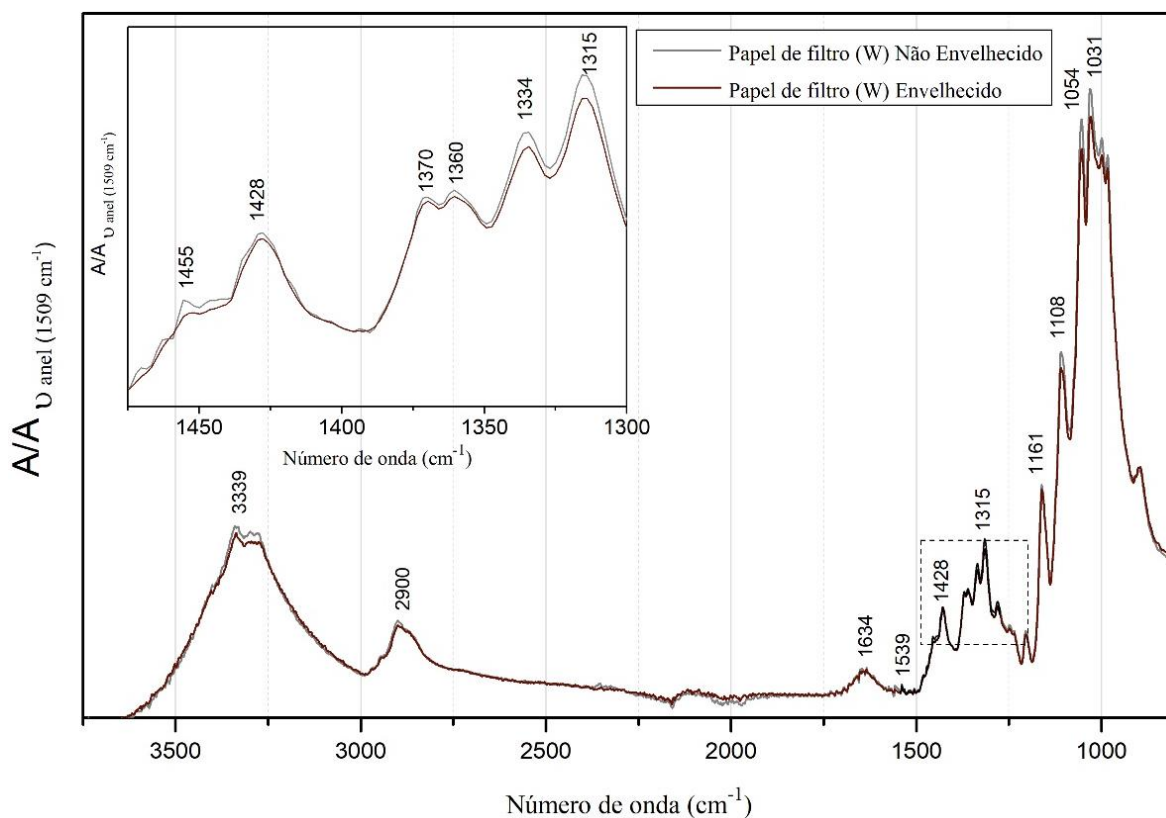


Figura IV. 4 - Espectros de IV do papel de filtro Whatman® antes e depois de envelhecimento artificial (normalizados a 1509 cm^{-1}).

f) μ -PIXE

Tabela IV. 4 – Concentração dos elementos detetados, em $\mu\text{g/g}$ e percentagem (%) dos dois papéis de suporte

		Mg $\mu\text{g/g}$	Al $\mu\text{g/g}$	Si $\mu\text{g/g}$	P $\mu\text{g/g}$	S $\mu\text{g/g}$	Cl $\mu\text{g/g}$	K $\mu\text{g/g}$	Ca (m/m) %
A0	Antes Env.	192	269	382	26	98	735	759	0,09
	Env.	262	253	388	48	102	103	85	0,08
W0	Antes Env.	243	107	76	36	37	162	25	0,01
	Env.	185	112	114	<LDD	<LDD	63	36	0,01

De seguida encontra-se sumariamente os principais resultados obtidos da caracterização do papel:

Tabela IV. 5 - Sumário da caracterização dos suportes em papel

	Papel do século XX	Papel Whatman®
Autor	Freitas Barros	Não aplicável
Título	Breve missal romano dos Domingos e Festas	Não aplicável
Data	1932	Não aplicável
Páginas	Fólio (páginas 19,20, 29,30)	Não aplicável
Dimensões	154 mm x 191 mm	154 mm x 191 mm
Espessura	$0,117 \pm 0,002$	$0,180 \pm 0,002$
Fibras	Fibras de resinosas (traqueídeos)	Possíveis fibras de algodão
T. Microquímicos	Presença de Lenhina	-
Colorimetria	L* $78,60 \pm 0,19$	L* $97,36 \pm 0,03$
	a* $6,75 \pm 0,29$	a* $0,18 \pm 0,02$
	b* $24,39 \pm 0,30$	b* $1,44 \pm 0,02$
pH	$5,0 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$

Anexo V – Preparação e aplicação das suspensões e filmes

Suspensões

a) Preparação

As suspensões foram preparadas em laboratório utilizando, para o efeito, a NCC e CMF (já previamente apresentadas), em formato de diferentes combinações.

Releva-se que a celulose, por ter uma grande capacidade de absorção de água, é normalmente dispersa com concentrações inferiores a 5% em peso [33]. De acordo com a literatura estudada a NCC é utilizada em concentrações de aproximadamente 1% (m/V) devido às suas reduzidas dimensões pelo que foram preparadas com essa mesma concentração [44].

No caso da CMF, diversos autores que aplicaram a mesma na área de documentos gráficos, utilizam CMF em concentrações de 0,2% (m/V) e 0,5%-1% (m/V) [14, 15, 44, 45, 75]. No entanto, por coerência e de forma a ser comparável com NCC, a CMF foi preparada com a mesma concentração de 1% (p/p).

Para as diferentes suspensões, dissolveram-se os compostos em água destilada com as seguintes combinações e concentrações:

(S1): CMC 2% (p/p)

(S2): CMC 2% (p/p) e NCC 1% (p/p)

(S3): CMC 2% (p/p) e CMF 1% (p/p)

(S4): CMC 2% (p/p), NCC 0,5 % (p/p) e CMF 0,5 % (p/p)

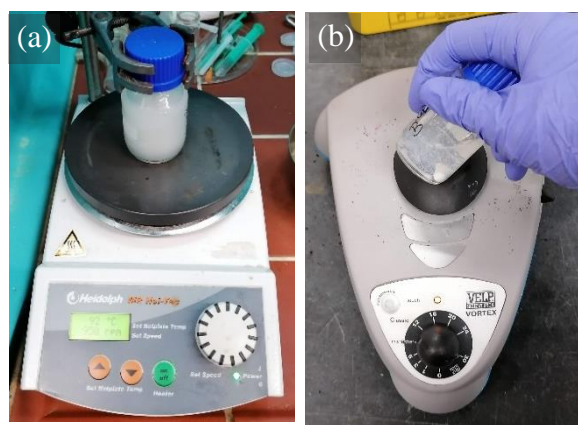


Figura V.1 – Homogeneização da suspensão de NC, (a) com agitador magnético, (b) com Vortex.

As mesmas, foram colocadas sobre um agitador magnético durante aproximadamente 20 minutos e de seguida foi utilizado o equipamento digital Vortex (VELP Scientifica®) de forma as homogeneizar (Figura V.1).

b) Aplicação

Com base nas técnicas tradicionais da conservação e restauro, utilizou-se um pincel plano de fibras suaves para aplicar as suspensões o mais homogeneamente possível, com movimentos da esquerda para a direita nos substratos de papel. Foi deixado a secar à temperatura ambiente.

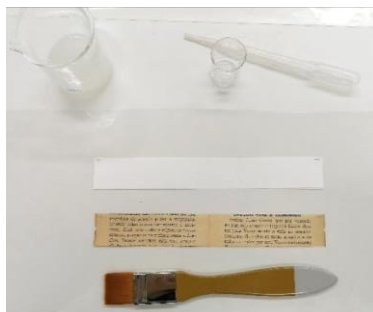


Figura V. 2 – Materiais utilizados para aplicação das suspensões.

Filmes de NC e CMC

a) Preparação

Os filmes foram obtidos a partir das quatro suspensões preparadas (S1 a S4). As suspensões foram previamente homogeneizadas, utilizando um agitador magnético durante aproximadamente 40 minutos.

De seguida foram colocados 3ml das suspensões com uma pipeta, em pequenos moldes quadrados de silicone (28 mm x 28 mm), que para além de terem dimensões exatas, para serem aplicados nas amostras em papel, permitiram uma fácil remoção dos filmes, após secagem. Foram deixadas a secar durante 4 a 5 dias para que a água presente evaporasse por completo.



Figura V. 3 - Colocação de 3 ml da suspensão S3 no molde de silicone.

Tabela V. 1 - Filmes obtidos dos moldes (28 mm x 28 mm), a partir das suspensões preparadas (S1-S4) após secagem.

F1 CMC 2%	F2 CMC 2% + NCC 1%	F3 CMC 2% + CMF 1%	F4 CMC 2% + NCC 0,5% + CMF 0,5%

Embora não seja comum a utilização de filmes apenas com CMC, para reforço ou consolidação de rasgos na área de documentos gráficos, o mesmo foi preparado de forma a ser possível comparar os resultados deste com os restantes filmes, uma vez que estes contêm igualmente CMC na sua composição.

b) Aplicação

Para a aplicação dos filmes, as amostras foram humedecidas e colocadas entre duas tiras de Gore-tex® entre um mata borrão (previamente humedecido numa tina com água destilada) durante cerca de 30 min. Cada um dos filmes também foi humedecido, utilizando um pincel, no verso que entra em contacto com o documento. Após aplicado, foi necessário pincelar o filme suavemente à superfície de forma a hidratar o CMC e aderir ao papel. De seguida, utilizando um Reemay® (poliéster) pouco fibroso, pressionou-se o filme com uma espátula de osso dobradeira e por fim colocou-se a amostra a secar entre dois papéis Reemay® e dois mata-borrão com um peso por cima.



Figura V. 4 – Filme seco sobre papel do séc. XX.

Filme PJ

a) Aplicação

Para o PJ, a aplicação consistiu na colocação do mesmo sobre os suportes de papel utilizando CMC a 2% (p/p). Seguiu-se o mesmo processo de secagem.

Anexo VI – Zonas de análise dos suportes com as suspensões e filmes

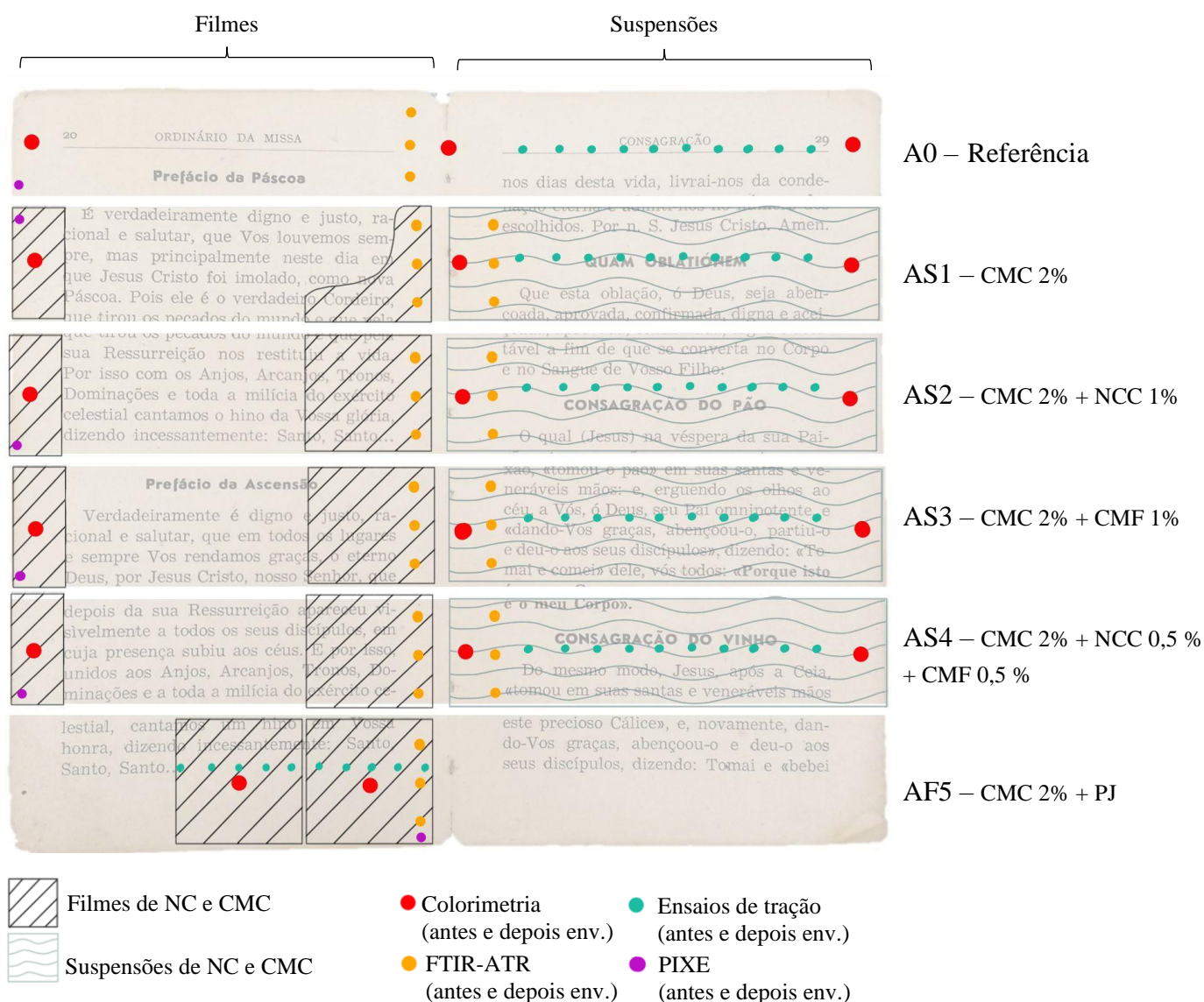


Figura VI 1 - Zonas onde foram aplicadas as suspensões e filmes, assim como também onde foram realizadas as análises antes e depois de envelhecimento. O mesmo processo repetiu-se para o papel de filtro Whatman®.

Anexo VII – Colorimetria

Tabela VII.1 – Dados de colorimetria de todas as amostras do *design* experimental.

	A0			AS1			AS2			AS3			AS4			APJ		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
s/nada	78,60 ± 0,19	6,75 ± 0,31	24,39 ± 0,50	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
c/suspensão Env.	n/a	n/a	n/a	78,03 ± 0,34	6,66 ± 0,05	24,21 ± 0,05	77,92 ± 0,48	6,13 ± 0,01	24,17 ± 0,62	76,69 ± 0,69	5,80 ± 0,55	23,39 ± 0,05	76,52 ± 0,05	5,97 ± 0,39	24,05 ± 0,05	n/a	n/a	n/a
c/suspensão Env.	n/a	n/a	n/a	75,26 ± 0,25	7,73 ± 0,38	26,1 ± 0,44	75,49 ± 1,3	7,68 ± 0,11	26,82 ± 0,13	74,23 ± 0,29	7,09 ± 0,09	24,89 ± 0,03	73,68 ± 0,04	7,5 ± 0,02	25,2 ± 0,07	n/a	n/a	n/a
c/filme A/ Env.	n/a	n/a	n/a	74,14 ± 0,06	6,85 ± 0,01	25,30 ± 0,17	75,77 ± 0,16	6,54 ± 0,03	25,16 ± 0,16	75,03 ± 0,05	5,96 ± 0,05	25,98 ± 0,08	75,44 ± 0,07	5,84 ± 0,01	23,35 ± 0,05	79,89 ± 0,10	5,36 ± 0,04	15,94 ± 0,09
c/filme Env.	n/a	n/a	n/a	68,13 ± 1,19	9,56 ± 0,07	30,61 ± 0,93	67,2 ± 0,36	10,06 ± 0,24	30,19 ± 0,44	75,21 ± 0,26	10,8 ± 0,3	32,07 ± 0,42	63,53 ± 1,15	11,16 ± 0,05	31,4 ± 0,49	78,33 ± 0,02	5,71 ± 0,04	16,87 ± 0,03

	W0			WS1			WS2			WS3			WS4			WPJ		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
s/nada	97,36 ± 0,03	0,18 ± 0,02	1,44 ± 0,02	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
c/suspensão A/ Env.	n/a	n/a	n/a	96,81 ± 0,01	0,23 ± 0,00	1,9 ± 0,00	96,53 ± 0,15	0,24 ± 0,00	2,06 ± 0,01	96,53 ± 0,01	0,26 ± 0,00	2,06 ± 0,01	96,76 ± 0,01	0,24 ± 0,01	1,90 ± 0,00	n/a	n/a	n/a
c/suspensão Env.	n/a	n/a	n/a	94,74 ± 0,22	0,43 ± 0,03	4,81 ± 0,24	94,37 ± 0,23	0,50 ± 0,06	5,59 ± 0,25	94,92 ± 0,07	0,36 ± 0,04	4,74 ± 0,14	94,37 ± 0,05	0,52 ± 0,06	5,48 ± 0,05	n/a	n/a	n/a
c/filme A/Env.	n/a	n/a	n/a	93,41 ± 0,04	-0,05 ± 0,01	6,02 ± 0,04	95,59 ± 0,01	0,05 ± 0,01	4,24 ± 0,02	95,04 ± 0,06	-0,05 ± 0,00	5,41 ± 0,07	94,49 ± 0,01	0,03 ± 0,00	5,44 ± 0,00	94,73 ± 0,02	0,03 ± 0,01	5,49 ± 0,01
c/filme Env.	n/a	n/a	n/a	87,70 ± 0,22	1,80 ± 0,11	13,61 ± 0,40	85,17 ± 0,79	3,09 ± 0,03	16,69 ± 0,38	81,54 ± 0,88	4,94 ± 0,41	23,48 ± 0,90	77,29 ± 0,33	5,90 ± 0,47	25,22 ± 0,23	92,88 ± 0,01	0,37 ± 0,00	8,40 ± 0,02

A/Env.: Antes Envelhecimento

Env.: Depois Envelhecimento

n/a: não aplicável

PJ: Papel Japonês

Anexo VIII - Espessura

Tabela VIII. 1 – Medições de espessura dos filmes (F1-F5) e filmes sobre suportes (A e W). Não se apresentam as medições de espessura para as suspensões sobre os suportes uma vez que se observou que as mesmas não variavam.

ID Amostras	Espessura (mm)
F1 (CMC)	$0,071 \pm 0,003$
F2 (CMC + NCC)	$0,076 \pm 0,005$
F3 (CMC + CMF)	$0,085 \pm 0,004$
F4 (CMC + NCC + CMF)	$0,099 \pm 0,004$
F5 (PJ + CMC)	$0,038 \pm 0,002$
A1 (Referência)	$0,117 \pm 0,002$
AF1 (CMC)	$0,281 \pm 0,069$
AF2 (CMC + NCC)	$0,178 \pm 0,007$
AF3 (CMC + CMF)	$0,213 \pm 0,005$
AF5 (CMC + NCC + CMF)	$0,186 \pm 0,004$
AF5 (PJ + CMC)	$0,149 \pm 0,001$
W1 (Referência)	$0,180 \pm 0,002$
WF1 (CMC)	-
WF2 (CMC + NCC)	$0,239 \pm 0,004$
WF3 (CMC + CMF)	$0,224 \pm 0,000$
WF4 (CMC + NCC + CMF)	$0,222 \pm 0,001$
WF5 (PJ + CMC)	$0,191 \pm 0,008$



Figura VIII. 1 -Micrômetro eletrônico digital (25mm, resolução 0,001mm)

Anexo IX – FTIR-ATR

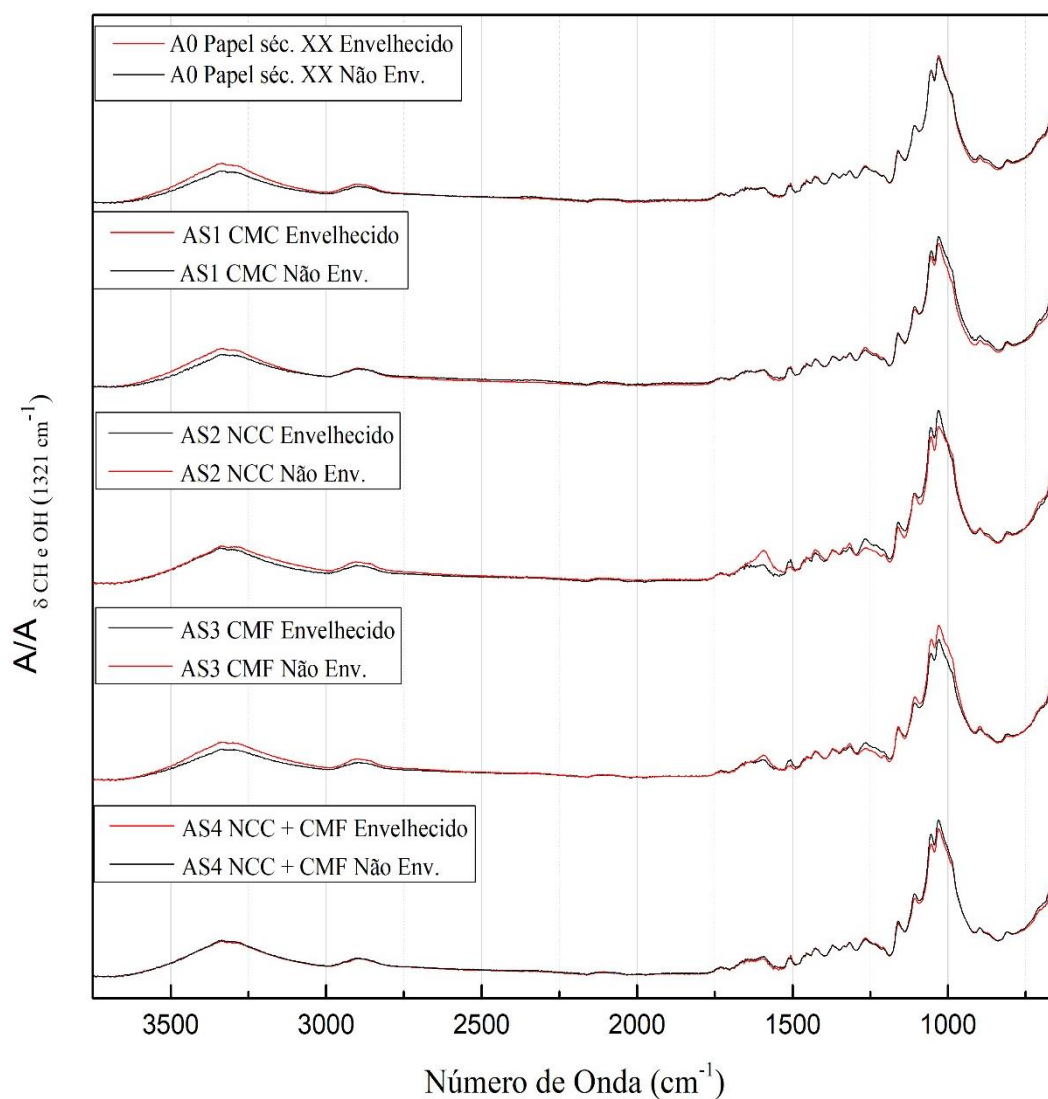
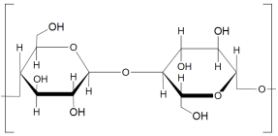
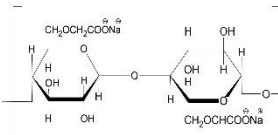


Figura IX. 1 – Espectros de IV do suporte de papel do séc. XX (A) reforçado com as suspensões (S1a S4), antes e depois de envelhecimento.

Tabela IX. 1 - Principais bandas de IV características dos compostos em estudo segundo a literatura.

Nome	Fórmula/ Composição Química	Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)	Referências
Celulose		v(O-H)	3500-3200	[Hong 2013]
		v (-CH ₃ , -CH ₂)	3700-3000	[Poletto 2013]
		C=O	3000-2800	[Poletto 2013]
		v(C=O)	1743	[Munajad 2017] *
		Água absorvida e/ou hemicelulose	1606-1632	[Hong 2013]
		Vibrações δ(H-O-H) das moléculas de água	1642 1640	[Poletto 2013] [Proniewicz 2002]
		Anel Fenil C ₆ H ₅	1509 1592/1600	[Proniewicz 2002]
		δ(CH ₂) symmetric	1430	[Poletto 2013]
		δ (OH)	1370	[Poletto 2013]
		v(C-O-C) assimétrica	1162	[Poletto 2013]
		v anel anhidroglucose	1111	[Poletto 2013]
		v (C-O)	1057	[Poletto 2013]
Carboximetilcelulose (CMC)		v (O-H)	3500-3200	[Hong 2013] [Haleem 2014]
		v (C-H)	2896-2927	[Hong 2013] [Haleem 2014]
		v (C=O)	1606-1632 (?) 1400-1450 1732 (pH=2)	[Hong 2013] [Cuba-Chiem 2008] *
		v (COO ⁻)	1585-1589 1583 (assimétrica) 1418 (simétrica) (pH=8) 1620	[Hong 2013] [Cuba-Chiem 2008] * [Haleem 2014]
		δ (-CCH, -OCH)	1452	[Cuba-Chiem 2008] *
		δ (-CH, -OH)	1375 1324	[Cuba-Chiem 2008] *
		δ (CH ₂)	1421-1425 1423	[Hong 2013] [Haleem 2014]
		δ (OH)	1325 1328	[Hong 2013] [Haleem 2014]

		ν (-CO) ν (-CC)	1151	[Cuba-Chiem 2008] *
		(C-C) do anel?	1148-1164	[Hong 2013]
		ν (C-O-C) Eter glicosídico	1076-1118	[Hong 2013]
			1054	[Haleem 2014]
		alcool (C-OH)	1243	[Cuba-Chiem 2008] *
		ν (C-O-C) Anel piranose δ (COC)	993-1057 1061	[Hong 2013] [Cuba-Chiem 2008] *
		ν (C-O-C) lig. glicosídicas	897-937	[Hong 2013]
NCC		ν (O-H)	3650-3000 3270	[Lu & Hsieh, 2010] [Meyabadi, 2014]
		ν (CH)	2900	[Lu & Hsieh, 2010]
		δ (-C-6 CH ₂)	1430	[Lu & Hsieh, 2010]
		Unidade da Anhidroglucopirranose	1800-600	[Lu & Hsieh, 2010]
		Pico do sulfato (S=O) – devido à reação de esterificação	1641 e 1205	[Lu & Hsieh, 2010]
		δ OH (out of plane)	710	[Lu & Hsieh, 2010] [Meyabadi, 2014]

* Análises de espectroscopia de IV realizadas em modo de refletância total atenuada (ATR).

Anexo X – μ -PIXE: Elementos detetados

Tabela X 1 - Concentração dos elementos detetados, em $\mu\text{g/g}$ e percentagem (%), da NC isolada, filmes F1-F5, e suspensão de NCC (S2) aplicada sobre ambos os suportes de papel (AS2 e WS2) antes e depois de envelhecimento.

		Mg $\mu\text{g/g}$	Al $\mu\text{g/g}$	Si $\mu\text{g/g}$	P $\mu\text{g/g}$	S $\mu\text{g/g}$	Cl $\mu\text{g/g}$	K $\mu\text{g/g}$	Na (m/m) %	Ca (m/m) %
	NCC	108	31	39	-	4405	65	40	0,1	0,02
	CMF Eucalipto	378	69	334	88	218	4423	221	0,1	0,09
	CMF Celova®	202	489	429	-	122	237	87	0,1	0,06
F1	Antes Env.	77	25	62	-	57	416	24	3,9	0,01
	Env.	74	31	48	-	34	221	163	3,0	0,01
F2	Antes Env.	<LDD	<LDD	67	-	1605	126	18	2,5	0,01
	Env.	<LDD	19	57	-	1920	187	113	3,3	0,02
F3	Antes Env.	89	19	90	57	113	186	44	3,0	0,05
	Env.	122	43	198	64	177	286	45	3,8	0,04
F4	Antes Env.	85	44	125	28	957	138	31	2,8	0,03
	Env.	108	26	112	36	1019	147	86	2,7	0,03
F5	Antes Env.	250	168	214	45	55	231	211	0,1	0,18
	Env.	270	140	223	52	52	151	149	-	0,14
A0	Antes Env.	192	269	382	26	98	735	759	-	0,09
	Env.	262	253	388	48	102	103	85	-	0,08
AS2	Antes Env.	317	264	415	<LDD	251	490	277	0,2	0,13
	Env.	142	<LDD	171	20	154	280	827	0,1	0,07
W0	Antes Env.	243	107	76	36	37	162	25	-	0,01
	Env.	185	112	114	<LDD	<LDD	63	36	-	0,01
WS2	Antes Env.	50	<LDD	16	-	78	67	31	0,1	0,01
	Env.	58	<LDD	29	-	80	58	22	0,2	0,01

<LDD: Inferior ao limite de deteção

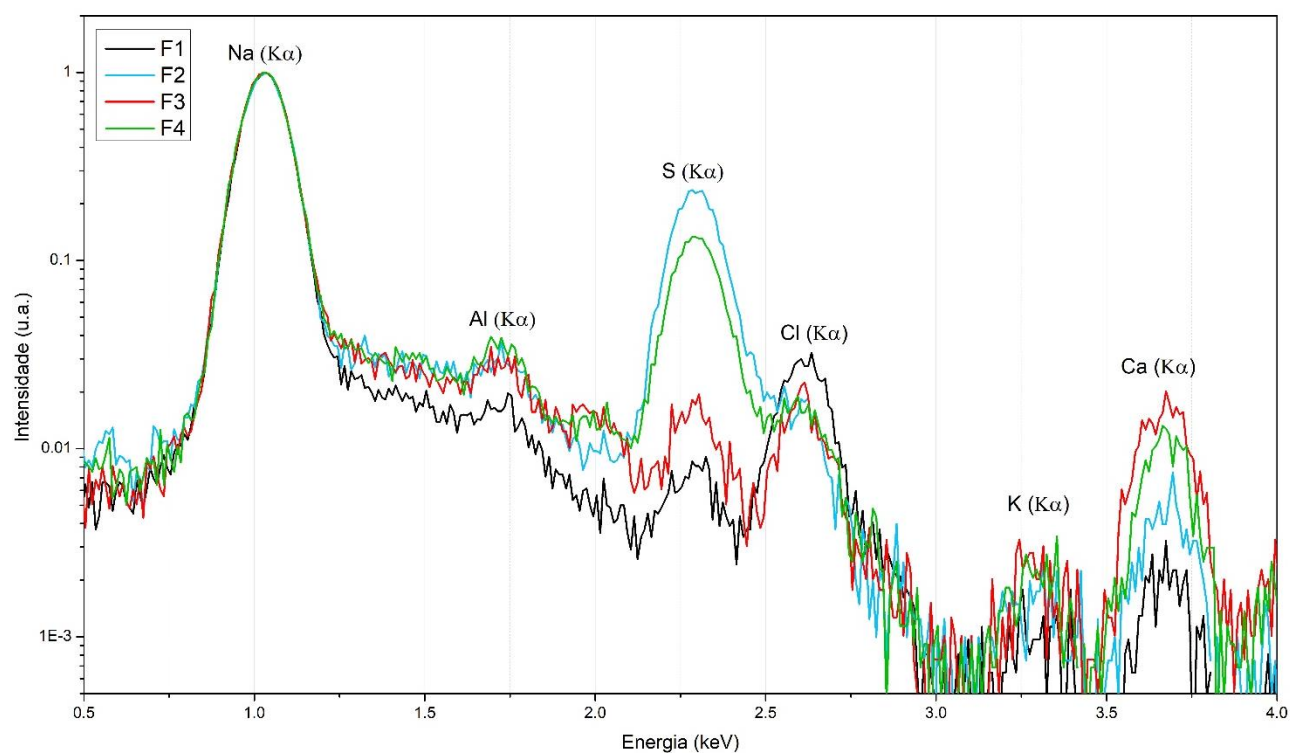


Figura X 1 – Espectros de μ -PIXE dos filmes isolados (F1 a F4)

Anexo XI – Ensaios mecânicos: Resultados complementares

Resultados dos ensaios mecânicos aos suportes de papel

Tabela XI 1 – Resultados dos ensaios de tração uniaxial dos filmes individuais F1 a F5 (não aplicados sobre suporte de papel) antes e depois de envelhecimento

		Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação até Ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
F1 (CMC)	A/Env.	65,86 ± 3,28	54,27 ± 3,17	269,08 ± 15,26
	Env.	73,62 ± 8,47	70,32 ± 10,40	259,62 ± 13,87
F2 (NCC)	A/Env.	82,12 ± 3,81	49,15 ± 7,76	314,28 ± 19,09
	Env.	42,66 ± 3,60	13,04 ± 1,35	357,64 ± 13,82
F3 (CMF)	A/Env.	57,77 ± 1,32	25,98 ± 0,88	238,69 ± 7,65
	Env. *	- -	- -	- -
F4 (NCC + CMF)	A/Env.	61,93 ± 3,84	19,02 ± 1,91	305,56 ± 19,51
	Env.	40,59 ± 3,34	12,00 ± 0,71	338,16 ± 22,67
F5 (PJ)	A/Env.	20,40 ± 1,72	17,54 ± 1,14	185,84 ± 8,59
	Env.	18,71 ± 2,15	15,15 ± 0,43	200,48 ± 14,64

* A amostra F3 envelhecida não foi analisada devido a um imprevisto com a mesma na câmara de envelhecimento

Tabela XI 2 – Resultados obtidos dos testes de tração uniaxial das amostras de suporte em papel reforçadas com as suspensões de CMC e NC. Apresentam-se também os resultados do PJ aplicado sobre os suportes antes e depois de envelhecimento (WF5 e AF5).

		Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação Ruptura (%)	Módulo Young (MPa)
W0	A/Env.	13,82 ± 0,78	7,34 ± 1,20	352,17 ± 30,97
	Env.	15,56 ± 0,91	6,96 ± 0,69	330,17 ± 35,67
WS1	A/Env.	26,04 ± 1,08	10,25 ± 0,40	448,36 ± 55,27
	Env.	22,00 ± 1,73	7,15 ± 0,57	449,34 ± 53,09
WS2	A/Env.	25,86 ± 1,10	11,16 ± 0,98	405,00 ± 49,25
	Env.	24,98 ± 0,71	7,80 ± 0,44	424,58 ± 32,61
WS3	A/Env.	25,11 ± 1,34	10,90 ± 0,67	413,13 ± 50,09
	Env.	23,42 ± 0,81	7,68 ± 0,45	455,19 ± 49,28
WS4	A/Env.	26,00 ± 1,12	11,15 ± 0,72	423,78 ± 46,27
	Env.	22,67 ± 0,80	8,23 ± 0,46	424,31 ± 32,27
WF5	A/Env.	25,45 ± 0,92	8,37 ± 0,91	485,69 ± 66,46
	Env.	27,18 ± 1,95	6,77 ± 0,41	608,52 ± 137,63
A0	A/Env.	10,91 ± 1,01	0,05 ± 0,01	290,02 ± 19,23
	Env.	10,62 ± 0,88	0,05 ± 0,01	321,53 ± 16,26
AS1	A/Env.	13,71 ± 1,25	0,05 ± 0,01	376,99 ± 16,34
	Env.	15,67 ± 0,61	0,05 ± 0,00	505,35 ± 21,95
AS2	A/Env.	12,49 ± 1,54	0,05 ± 0,01	352,99 ± 24,21
	Env.	13,57 ± 2,04	0,05 ± 0,00	392,41 ± 58,09
AS3	A/Env.	12,63 ± 1,38	0,05 ± 0,01	326,08 ± 23,24
	Env.	14,69 ± 2,38	0,04 ± 0,01	448,93 ± 65,72
AS4	A/Env.	15,90 ± 1,77	0,05 ± 0,00	481,32 ± 15,97
	Env.	12,70 ± 2,77	0,03 ± 0,00	494,37 ± 41,87
AF5	A/Env.	15,90 ± 1,52	0,05 ± 0,00	478,87 ± 70,59
	Env.	16,98 ± 1,16	0,04 ± 0,01	644,98 ± 39,87

Gráficos tensão-deformação dos suportes de papel reforçados

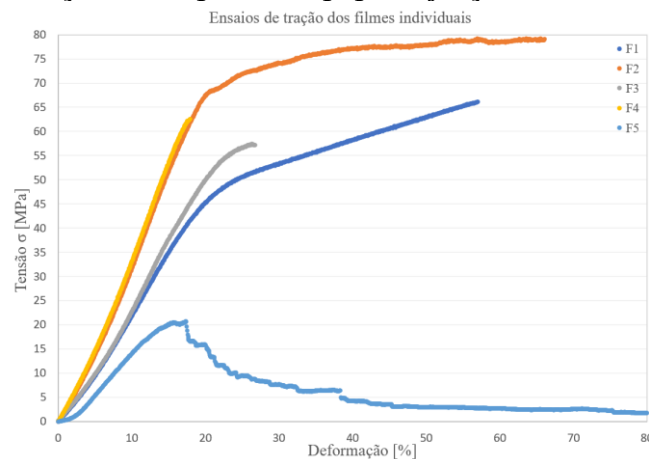


Figura XI 1- Gráficos de Tensão-Deformação dos filmes individuais F1 a F5 que foram sujeitas a ensaios mecânicos.

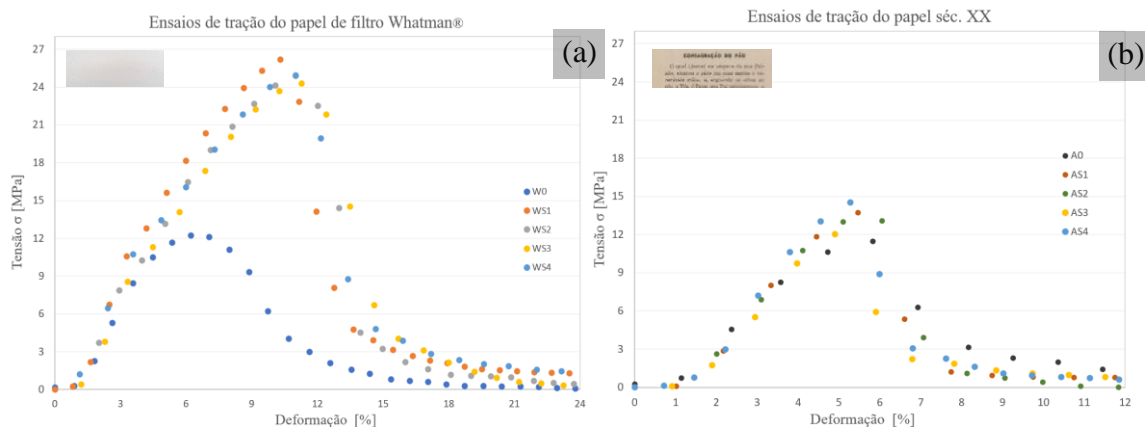
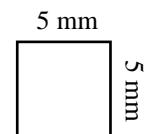


Figura XI 2 - (a) Gráficos de Tensão-Deformação das amostras W0 a WS4 que foram sujeitas a ensaios mecânicos; (b) Gráficos de Tensão-Deformação das amostras A0 a AS4 que foram sujeitas a ensaios mecânicos. Ambas as imagens no canto superior esquerdo representam os papeis de suporte utilizados.

Teste complementar: Orientação preferencial das fibras.

De forma a analisar a orientação das fibras em ambos os suportes de papel, foi realizado um teste complementar normalmente utilizado na área de documentos gráficos. O mesmo consiste em recortar um quadrado do suporte com dimensões exatas e colocá-lo dentro de água durante alguns segundos. De seguida realizar novamente as medições e observaram-se a existência de alterações. Uma vez que as fibras incham, se um dos lados do quadrado tiver uma largura superior existe uma orientação preferencial.



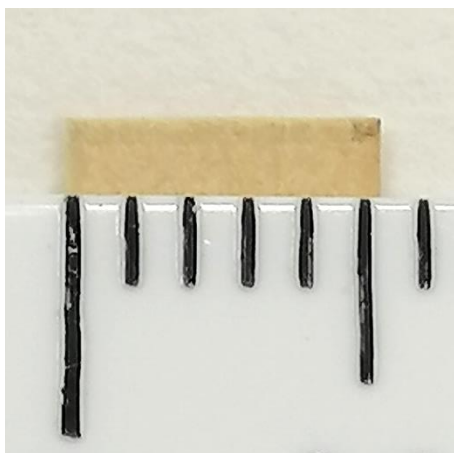
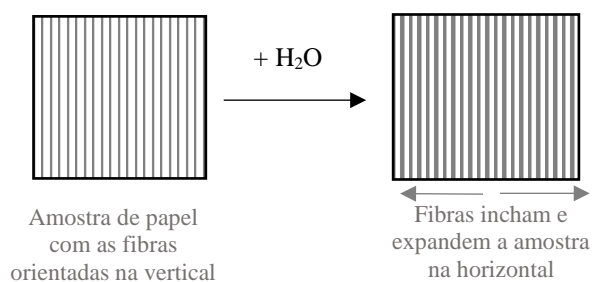


Figura XI 3– Quadrado de papel do séc. XX que foi colocado em água. Observa-se um ligeiro aumento nos dos lados que tinha inicialmente 5mm exatos.

Os quadrados foram recortados com 5 mm de largura exata e colocados em água durante alguns segundos. Foi observado um aumento da amostra num dos lados o que indicou que o papel do séc. XX apresentava uma orientação preferencial. No caso do papel de filtro Whatman® ambos os lados apresentaram iguais dimensões.



Anexo XII – Metodologia de preparação da CMF Celova®

Primeiramente, para a criação desta nova metodologia, optou-se por retirar a NCC da composição dado que, sem a adição de um componente como o CMC, apresenta iridescências e fica muito quebradiça. Demonstra também elevada alteração das propriedades óticas com envelhecimento, facto espectável face à presença de enxofre.

O foco desta nova metodologia centrou-se assim na CMF, dado que a nível de produção não envolve a hidrólise ácida por ácido sulfúrico, apresenta uma maior maleabilidade, não tem brilho e após aplicação sobre papel demonstrava praticamente a mesma transparência inicialmente desejada pela NCC. Contudo exibe a mesma adversidade das NCC de amarelecer com envelhecimento.

(1) Processo de produção da NC

Devido ao facto da CMF previamente utilizada, ter amarelecido consideravelmente após envelhecimento e não tendo sido possível ter acesso, com rigor, ao método de produção, foi sugerido que o mesmo poderá ser consequência do seu processo de produção. Assim decidiu-se obter uma CMF com outra origem de produção e já testada em conservação de arte, designada por CMF Celova®, aplicada para o efeito num estudo realizado por Dreyfuss-Deseigne (2017) [14].

A CMF Celova® é preparada mecanicamente e deriva da polpa branqueada de conífera pelo método de *kraft*, sendo certificada pelo FSC (Forest Stewardship Council). Foi especificamente desenvolvida para aplicar em conservação de arte, pela Weidmann Fiber Technology juntamente com o conservador de papel Rémy Dreyfuss-Deseigne [14, 47]. Esta CMF é produzida unicamente por processos mecânicos, não contendo adição de químicos ou tratamento enzimáticos para a sua produção final.



É caracterizada por ter uma baixa fração inorgânica, comprovada com a técnica analítica μ -PIXE, apresentando aproximadamente 0,29% de composição não-orgânica [Anexo X].

(2) Concentração e adição de adesivo

Conforme referido no subcapítulo 4.3, a espessura dos filmes previamente preparados era significativamente superior à desejada, concluindo-se que a mesma era resultado de 3 fatores: (i) aumento da concentração NC; (ii) adição de derivados de celulose (CMC); (iii) e volume de

suspensão utilizada. Deste modo, utilizando o mesmo modo de preparação descrito no Anexo V, optou-se por baixar a concentração de CMF Celova® e CMC, preparando as seguintes suspensões e aplicadas nos suportes (Figura XII 1):

- (1) **S5:** CMC 1% (p/p) + CMF Celova® 0,5 % (p/p)
- (2) **S6:** CMF Celova® 0,5 % (p/p)

A partir destas suspensões foram obtidos filmes colocando 2,5 ml de suspensão nos moldes de silicone. Comparando os filmes formados a partir das suspensões S5 e S6, observou-se que a CMC juntamente com CMF Celova® resultou numa estrutura mais compacta.

Realizaram-se novos testes de envelhecimento aos filmes, comprovando-se que a coloração amarelada provinha da CMC e da CMF previamente utilizadas, uma vez que a CMF Celova® não amareleceu. É assim possível deduzir que a nova CMF utilizada, não altera as suas propriedades óticas depois de envelhecimento por temperatura e humidade.

Novas medições de colorimetria comprovaram que as alterações de cor da CMF Celova® são inferiores quando adicionado a CMC ou em comparação com o PJ (Tabela XII.1).

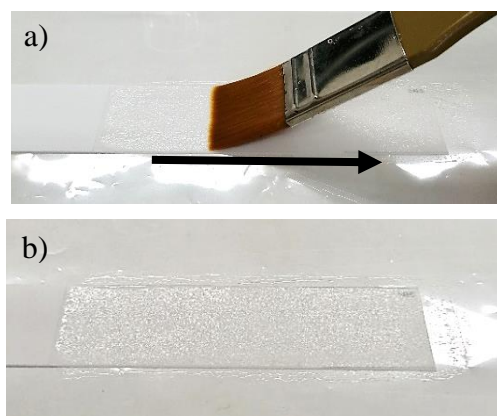


Figura XII 1 - (a) Aplicação das suspensões (S5) no papel de filtro branco, utilizando um pincel plano e sempre com movimentos contínuos na mesma direção; (b) Papel de filtro reforçado com S5 antes de secagem.

Tabela XII 1 – Resultados das medições de colorimetria dos novos filmes com CMF Celova® e do filme de PJ.

		L*			a*			b*			ΔE
Filme CMF Celova® + CMC	A/Env.	93,63	±	0,04	-0,35	±	0,01	5,42	±	0,03	8,21
	Env.	88,96	±	0,22	1,26	±	0,04	11,98	±	0,11	
Filme CMF Celova®	A/Env.	94,50	±	0,04	-0,21	±	0,01	3,90	±	0,02	0,98
	Env.	94,28	±	0,12	-0,20	±	0,01	4,86	±	0,03	
Filme 5 PJ	A/Env.	93,57	±	0,20	-0,22	±	0,02	6,21	±	7,42	1,23
	Env.	93,41	±	0,03	-0,17	±	0,01	0,06	±	0,08	

Novas medições de espessura comprovaram também que a espessura nos novos filmes foi reduzida tendo em consideração os três fatores mencionados anteriormente: (i) concentração NC; (ii) adição e concentração de CMC e (iii) volume de suspensão utilizada (Tabela XII.2).

Tabela XII 2 – Medições de espessura dos novos filmes novos filmes com CMF Celova® e do filme de PJ.

	Espessura (mm)		
Filme CMF Celova® + CMC	0,057	±	0,005
Filme CMF Celova®	<u>0,015</u>	±	<u>0,001</u>
Filme 5 PJ	0,038	±	0,002

De forma a comparar as propriedades mecânicas da CMF com e sem a adição de CMC, foram realizados novos testes de tração uniaxial apenas aos filmes sólidos, antes e depois de envelhecimento

Ao analisar os resultados obtidos dos filmes de CMF e CMC (Tabela XII.3) a novos ensaios de tração uniaxial, verificou-se que o filme de CMF Celova® apresenta valores de módulo de Young superiores ao filme de CMF Celova® com CMC na sua composição. Demonstrando assim, uma maior resistência mecânica. Contudo, as deformações até à rutura são mais baixas.

Este facto evidencia que a presença de CMC nos filmes afeta consideravelmente as propriedades mecânicas dos filmes. As interações intermoleculares entre os dois compostos (CMF e CMC), estão diretamente relacionados com a concentração de CMC. Durante o processo de secagem, estas interações podem resultar numa estrutura mais compacta, apresentando maior tensão de rutura [76].

É ainda possível comprovar pela Tabela XII.3, que ambos os filmes apresentam, no geral, propriedades mecânicas superiores ao PJ.

Tabela XII 3 - Resultados obtidos dos testes de tração uniaxial das amostras de filme Celova® e filme de Celova® com CMC, e papel japonês (PJ)

		Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação Ruptura (%)		Módulo Young (MPa)	
Filme CMF Celova® + CMC	A/Env.	76,39	± 3,24	38,78	± 4,17	334,55	± 22,41
	Env.	67,72	± 13,31	26,92	± 4,26	309,23	± 55,53
Filme CMF Celova®	A/Env.	<u>73,57</u>	± <u>8,85</u>	<u>13,62</u>	± <u>3,04</u>	<u>1153,57</u>	± <u>146,13</u>
	Env.	47,14	± 6,65	15,99	± 3,66	682,80	± 68,73
PJ	A/Env.	20,40	± 1,72	17,54	± 1,14	185,84	± 8,59
	Env.	18,71	± 2,15	15,15	± 0,43	200,48	± 14,64